
Vergleich der durch das elektrische Feld aktivierten Sintertechnologie mit dem Heißpressverfahren anhand von Oxidkeramiken



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt**

**zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor - Ingenieur
(Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation von

**Dipl.-Ing. Jochen Langer
aus Mannheim**

Referent:

Dr.-Ing. O. Guillon

Koreferent:

Prof. Dr.-Ing. M. Heilmaier

Tag der Einreichung:

28.01.2010

Tag der Prüfung:

09.03.2010

Darmstadt 2010

D17

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt natürlich Herrn Dr.-Ing. O. Guillon für die Ermöglichung und sehr gute Betreuung dieser Doktorarbeit. Die Besprechungen und Diskussionen mit ihm haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann, ohne dessen großzügiges Angebot, die FAST-Anlage in dem hier genutzten Umfang verwenden zu können, es nicht möglich gewesen wäre, die hier präsentierte Arbeit in dieser Form durchzuführen.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Keramik im Maschinenbau der Universität Karlsruhe für das angenehme Arbeitsklima bedanken. Besonders seien hier noch Herr Dipl.-Ing. D. Kahraman und Herr R. Müller für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente zu erwähnen.

Ein großer Dank geht an Prof. J. R. Groza und Ph. D. D. V. Quach, die es mir ermöglichten, eine SPS-Anlage zu nutzen und somit zu einem maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit beigetragen haben.

Ebenso geht mein Dank an Dr. M. Herrmann und Dipl.-Ing. J. Räthel vom Fraunhofer IKTS in Dresden. Ihre Bereitschaft, die dortige FAST-Anlage zu nutzen, und die geführten Gespräche haben maßgeblich dazu beigetragen, offene Fragen zu klären.

Dankbar bin ich ebenfalls für das sehr gute Arbeitsklima in der Arbeitsgruppe Nichtmetallische-Anorganische Werkstoffe. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. J. Rödel, für die uneingeschränkte Nutzung der Heißpresse und der Laboreinrichtungen. Ich möchte mich bei meinen Kollegen besonders für die vielen produktiven fachlichen, aber auch privaten Gespräche und Ereignisse bedanken. Ein ganz besonderer Dank geht an: Gerrit, Johanna, Julia, Silke, J.-B., Thorsten, Markus und allen anderen Mitgliedern der Gruppe.

Außerdem ist Dr. rer.-nat. L. Weiler für sein Korrekturlesen dieser Arbeit und die konstruktive Kritik, die er mir gegeben hat, hervorzuheben.

Vielen Dank Ludwig.

Danken möchte ich auch meiner Familie und meinen Freunden und vor allem meiner Mutter, die mich und meinen Bruder immer bei unseren Plänen und Vorhaben unterstützt und gefördert hat. Danke Dani für deinen Beistand.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen & Literaturüberblick.....	3
2.1	Sintern	3
2.2	Sintern von nano- und submikrokristallinen Pulvern	10
2.3	Sintern unter uniaxialem Druck.....	11
2.4	FAST (Field Assisted Sintering Technique)	18
2.4.1	Einfluss der Pulssequenz	19
2.4.2	Einfluss eines elektrischen Stromflusses.....	20
2.4.3	Einfluss des elektrischen Feldes.....	21
2.4.4	Die Generierung eines Plasmas während FAST bzw. SPS.....	23
2.4.5	Einfluss der Heizrate	23
2.5	Untersuchte Oxidkeramiken	25
3	Sinteranlagen und Presswerkzeuge.....	29
3.1	Temperaturmessung.....	29
3.2	Dilatometrie	30
3.3	Presswerkzeuge.....	31
4	Experimentelle Methoden	33
4.1	Charakterisierung der Pulver	33
4.1.1	Analyse der Partikel bzw. der Agglomeratgröße	33
4.1.2	Stickstoffadsorption/BET-Oberfläche.....	34
4.1.3	Röntgenbeugung (XRD)	34
4.2	Kalibrierungen	35
4.2.1	Temperaturkorrektur der Längenänderung.....	35
4.2.2	Kalibrierung der Last bzw. des Drucks	35
4.2.3	Kalibrierung der Temperatur	35
4.3	Sintern	37
4.3.1	Einstellung der Atmosphäre.....	37
4.3.2	Last-/Druckprogramm.....	37
4.3.3	Temperaturprogramm.....	37
4.3.4	Vorbereitung des Pulvers und der Presswerkzeuge	39
4.4	Probencharakterisierung.....	40
4.4.1	Präparation zur Charakterisierung des Gefüges	40
4.4.2	Bestimmung der Dichten und des Verdichtungsverhaltens.....	40
4.4.3	Korngröße und Streckungsgrad	41
4.4.4	Porenanalyse und lokale Dichte.....	42
4.4.5	Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie)	43
4.4.6	Laserflash.....	44
4.4.7	Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul)	45
4.4.8	Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	45
4.4.9	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	46
4.4.10	Untersuchung der elektrischen Eigenschaften.....	47

5	Ergebnisse.....	50
5.1	Kalibrierung	50
5.1.1	Kalibrierung der Last.....	50
5.1.2	Kalibrierung der Temperatur	50
5.2	Die untersuchten Materialien	52
5.2.1	α -Al ₂ O ₃	52
5.2.2	Das Sinterverhalten von TMDAR	53
5.2.3	Das Sinterverhalten von CT 3000 SG.....	55
5.2.4	Variation der Heizraten	55
5.2.5	Gefügeanalyse.....	57
5.2.6	Analyse des Sintermechanismus	61
5.2.7	Direkter Vergleich von FAST und SPS.....	64
5.3	8YSZ	66
5.3.1	Das Sinterverhalten von 8YSZ	67
5.3.2	Variation der Heizraten	69
5.3.3	Gefügeanalyse.....	70
5.3.4	Analyse des Sintermechanismus	74
5.3.5	Direkter Vergleich von FAST und SPS.....	76
5.3.6	Analyse der Diffusion von Kohlenstoff in die Probe.....	78
5.3.7	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	80
5.4	ZnO.....	82
5.4.1	Sinterverhalten.....	83
5.4.2	Gefügeanalyse.....	86
5.4.3	Analyse des Sintermechanismus	89
5.4.4	Bestimmung des E-Moduls von NA90	91
5.4.5	Untersuchung der elektronischen Eigenschaften.....	92
5.4.6	Direkter Vergleich von FAST und SPS.....	95
6	Diskussion.....	97
6.1	Al ₂ O ₃	97
6.1.1	Analyse des TMDAR und Auswahlkriterien für die detaillierte Analyse	97
6.1.2	Das Verdichtungsverhalten.....	97
6.1.3	Analyse des Verdichtungsmechanismus	103
6.1.4	Variation der Heizrate	105
6.1.5	Gefügeanalyse.....	106
6.1.6	Vergleich von FAST und SPS gesintertem TMDAR	110
6.2	8YSZ	112
6.2.1	Analyse der Pulver und Auswahlkriterium für die detaillierte Analyse	112
6.2.2	Das Verdichtungsverhalten.....	112
6.2.3	Analyse des Verdichtungsmechanismus	115
6.2.4	Variation der Heizrate	117
6.2.5	Gefügeanalyse.....	118
6.2.6	Analyse der Kohlenstoffdiffusion / Sauerstoffleerstellen	120

6.2.7	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	122
6.2.8	Vergleich von FAST und SPS	122
6.3	ZnO.....	124
6.3.1	Pulveranalyse und Auswahlkriterium für die detaillierte Analyse.....	124
6.3.2	Sinterverhalten von ZnO	124
6.3.3	Analyse des Verdichtungsmechanismus	128
6.3.4	Einfluss der Sintersysteme auf das ZnO	130
6.3.5	Gefügeanalyse.....	131
6.3.6	Der elektrische Widerstand.....	135
6.3.7	Vergleich von FAST und SPS	136
6.4	Vergleichende und zusammenfassende Diskussion	139
7	Zusammenfassung.....	140
8	Symbolverzeichnis.....	144
9	Abbildungsverzeichnis	146
10	Tabellenverzeichnis.....	150
11	Anhang.....	151
11.1	Verwendete Oxidkeramikpulver	151
11.2	Verwendeter Grafit für die Presswerkzeuge	152
12	Literaturverzeichnis	153
	Lebenslauf	163

1 Einleitung

In der heutigen Zeit werden an die Materialien immer größere Anforderungen gestellt bzw. spezifischere Eigenschaften verlangt. Deshalb ist es von besonderer Bedeutung, dass nach neuen Wegen zur Herstellung gesucht wird, um vorhandene zu verbessern und neue Materialien entwickeln zu können. Da der Entwicklungszeitraum innovativer Materialien immer kürzer wird, bleibt stellenweise ein wirkliches Verständnis der Prozesse auf der Strecke. Dies bringt das Problem mit sich, dass manche Neuentwicklungen ihre Funktion erfüllen, aber eine hinreichende Erklärung der Abläufe noch nicht gegeben ist.

Eine vielversprechende neue Sintermethode, die immer mehr Anwendung findet, ist die sogenannte „Field Assisted Sintering Technique (FAST)“. Diese Methode ist des Weiteren unter „Spark Plasma Sintering (SPS)“, „Pulsed Electric Current Sintering (PECS)“ und „Plasma Assisted Sintering (PAS)“ bekannt. Dieses System soll es ermöglichen, dass zum Beispiel intermetallische Phasen, faserverstärkte Keramiken, Gradientenwerkstoffe, Keramiken mit nanoskaligem Gefüge und Werkstoffe, die durch konventionelles Sintern nur schwer hergestellt werden können, erzeugt werden können. Die Vorteile dieser Methode sollen darin liegen, dass es zu einer minimalen unerwünschten Mikrostrukturänderung aufgrund der kurzen Sinterzeiten kommt. Eine höhere Produktivität kann durch einen geringeren Aufwand bei der initialen Pulverpräparation sowie der nicht benötigten Kaltverdichtung und des Entbinderns erzielt werden. Eine signifikante Steigerung der Verdichtungsrate bei elektrisch leitenden Materialien soll durch den Einfluss des elektrischen Feldes und/oder eines Stromflusses, der direkt durch die Probe fließen kann, erzielt werden.

Der Aufbau einer FAST-Anlage ist der einer konventionellen Heißpresse sehr ähnlich. Das zu verarbeitende Material wird in eine Grafitmatrize eingebracht und uniaxial gepresst. Der wohl bedeutendste Unterschied ist die Art der Wärmeeinbringung. Bei der Heißpresse sorgen das Presswerkzeug umgebende Heizelemente für eine Erhöhung der Temperatur. Bei der FAST-Anlage hingegen fließt ein gepulster Strom (5-10 kA bei bis zu 15 V) direkt durch die Grafitmatrize bzw. die Probe in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der Komponenten. Der Aufbau des Presswerkzeuges ermöglicht es, Heiz- und Kühlraten bis 1000 Kmin⁻¹ zu erreichen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Abläufe während des Sintervorganges in der FAST-Anlage im Vergleich zu HP zu verstehen. Dazu ist es notwendig, die Diffusionsmechanismen, das Kornvergrberungsverhalten sowie die Poren- und Kornorientierung zu identifizieren. Des Weiteren muss der gesamte Sintervorgang untersucht werden, da sich in diesem ent-

scheidende Vorgänge ereignen können, die einen signifikanten Einfluss auf das weitere Verhalten während des Sinterns haben können.

Untersucht wurden drei Oxidkeramiken mit unterschiedlichen Primärpartikelgrößen und elektrischen Leitfähigkeiten. Ein weiteres Kriterium bei der Auswahl der Pulver war, dass während des gesamten Sintervorganges bis hin zur maximalen Sintertemperatur (T_{\max}) keine Phasenumwandlung stattfindet. Aufgrund der oben genannten Bedingungen wurden die Oxidkeramikpulver α -Aluminiumoxid (α - Al_2O_3), 8 mol % Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid (8YSZ) und Zinkoxid (ZnO) gewählt.

ZnO	Halbleiter	Sintertemperatur: bis 800 °C
α - Al_2O_3	Isolator	Sintertemperatur: bis 1200 °C
8YSZ	Ionenleiter	Sintertemperatur: bis 1300 °C

Der Schwerpunkt dieser Arbeit bestand darin, die Vorgänge während des Sinterns und die Entwicklung des Gefüges der drei verschiedenen Pulver zu verstehen bzw. die Unterschiede zwischen den FAST und HP gesinterten Proben erläutern zu können. Weiterhin werden die Sinterversuche der FAST-Anlage (Hersteller: FCT) und einer SPS-Anlage (Hersteller: Sumitomo), die zwar von unterschiedlichen Herstellern stammen, aber prinzipiell den gleichen Aufbau besitzen, verglichen.

2 Grundlagen & Literaturüberblick

In Kapitel 2.1 werden die grundlegende Terminologie und die Abläufe während des Sinterns von polykristallinen Formkörpern erläutert. Die theoretische Beschreibung des Sinterns von nano- und submikrokristallinen Pulvern wird in Kapitel 2.2 beschrieben. Auf die Besonderheiten des Sinterns unter zusätzlichem uniaxialem Druck wird in Kapitel 2.3 eingegangen. In Kapitel 2.4 werden die Auswahlkriterien für die Pulver und ihre Eigenschaften erläutert.

2.1 Sintern

Sintern ist ein urformendes Verfahren, das zur Herstellung eines Formteiles angewendet wird. Es dient zur Herstellung von Halbzeugen und Fertigteilen.

Der zu verdichtende Formkörper wird durch das Pressen eines Pulvers oder andere Verfahren, wie z. B. Schlickerguss, Druckinfiltration und weitere, hergestellt [1]. Die aus diesen Verfahren erhaltenen Formkörper enthalten noch eine Vielzahl an Poren und weisen eine Gründichte von 50-60 % in Bezug zur theoretischen Dichte auf. Beim Sintern wird das Formteil auf eine Temperatur gebracht, die unterhalb der Schmelztemperatur liegt. Dies führt zu einer Verdichtung des Materials und somit zu einer Verringerung des Porenanteils bis hin zur vollständigen Eliminierung der Poren – im Gegensatz zu vielen Metallen und Legierungen, die geschmolzen und anschließend in eine Form gegossen werden. Um die Verdichtung zu steigern, kann ein Druck aufgebracht oder es können Sinteradditive hinzugegeben werden [1].

Das Sintern kann bei nicht amorphen Materialien in zwei Hauptmechanismen eingeteilt werden. Dies ist zum einen die Verdichtung des Pulvers und zum anderen das Kornwachstum. Die Vergrößerung beschreibt das Korn- und das Porenwachstum. Diese Mechanismen beeinflussen die mechanischen, optischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften der Keramik. Beide Mechanismen liegen während des gesamten Sintervorganges vor [1]. Je nachdem welches der primäre Mechanismus ist, kommt es entsprechend zur Verdichtung bzw. zum Kornwachstum. Dies macht es notwendig, die Abläufe während des Sinterns zu kennen und zu verstehen, um die entsprechenden Parameter wie Sintertemperatur, Atmosphäre, Druck, Heiz- und Abkühlrate zu kennen [1].

Die Triebkraft für das Sintern ist die Verringerung der freien Energie.
Dabei spielen:

1. die Oberflächenkrümmung der Pulverpartikel
2. eine extern angelegte Last
3. eine chemische Reaktion

eine bedeutende Rolle. Diese Triebkräfte sind unterschiedlich stark und verhalten sich wie folgt:

$$\text{Oberflächenkrümmung} < \text{externe Last} < \text{chemische Reaktion}$$

In dieser Arbeit kann die chemische Reaktion vernachlässigt werden, da es sich um reine Materialien handelt, die in einem Bereich gesintert werden, in dem es weder zu einer chemischen Reaktion noch zu einer Phasenumwandlung kommt.

Die Triebkraft für das Sintern eines Formteiles ist die Verringerung der Grenzflächenenergie des gesamten Systems [1, 2]. Die gesamte Grenzflächenenergie eines polykristallinen Formkörpers beschreibt die Grenzflächenenergie der angrenzenden Körner (fest/fest) sowie die Grenzflächenenergie der Pulverpartikel und der sie umgebenden Gasphase (fest/gasförmig). Die Änderung der Grenzflächenenergie des Systems lässt sich durch die Summe der Änderungen der Oberflächen und deren Produkt der entsprechenden Energien beschreiben (Gleichung 2.1-1).

$$\Delta E_i = \gamma_{gb} \Delta A_{gb} + \gamma_{sv} \Delta A_{sv}$$

Gleichung 2.1-1

Dabei beschreiben γ_{gb} und γ_{sv} die spezifische Korngrenz- und Oberflächenenergie und ΔA_{gb} und ΔA_{sv} die Änderung der gesamten Korngrenz- und der gesamten freien Oberfläche beim Fest- bzw. Flüssigphasensintern. Ist $|\gamma_{gb} \Delta A_{gb}| < |\gamma_{sv} \Delta A_{sv}|$, wird die Änderung der Gesamtenergie ΔE negativ. Dies führt zu einer Verringerung der freien Oberfläche (fest/gasförmig) und es bilden sich Grenzflächen zwischen den Körnern (Korngrenzen), was durch Verdichtung bewirkt wird. Als Alternativprozess kann das Kornwachstum bzw. die Vergrößerung zu einer Verringerung der Gesamtoberfläche der Korngrenzen führen [1, 2].

Da in polykristallinen Materialien Korngrenzen vorhanden sind, gibt es immer eine Wechselwirkung zwischen den Poren und den Körnern. In Abbildung 2.1-1 wird der Gleichgewichtszustand einer Pore, die von drei Körnern umgeben ist, gezeigt. Hier befinden sich die Korngrenzenergie γ_{gb} (fest/fest) und die Grenzflächenenergie γ_{sv} (fest/gasförmig) im Gleichgewicht. Der daraus resultierende Gleichgewichtswinkel Ψ wird als Dihedralwinkel bezeichnet.

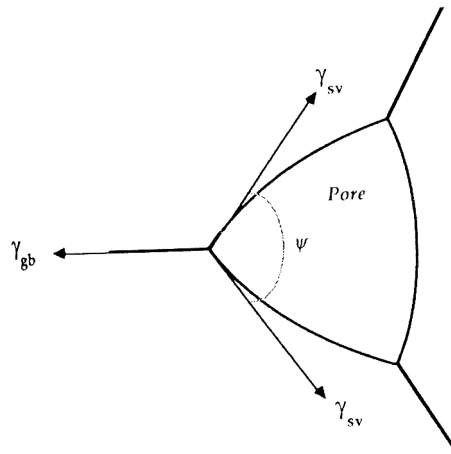


Abbildung 2.1-1 Darstellung des Gleichgewichtszustandes einer von drei Körnern umgebenen Pore und Darstellung der geometrischen Zusammenhänge der Korngrenzenergie γ_{gb} und der Grenzflächenenergie γ_{sv} sowie des Dihedralwinkels Ψ [1]

Der Zusammenhang zwischen Korngrenz-, Grenzflächenenergie und Dihedralwinkel ergibt sich aus der geometrischen Beziehung, die in Gleichung 2.1-2 gezeigt wird.

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos\left(\frac{\Psi}{2}\right) \quad \text{Gleichung 2.1-2}$$

Die diffundierenden Spezies sind in den meisten kristallinen Keramiken geladene Teilchen (Ionen). Während des Diffusionsvorganges eines thermisch aktivierten Prozesses müssen die Ladungsneutralität und die Stöchiometrie in der Diffusionsregion erhalten bleiben. Wird jedoch durch eine äußere Einwirkung wie ein elektrisches Feld [3] oder die Änderung der Atmosphäre Einfluss auf den Sinterkörper genommen, kann es zu einer Änderung der Verhältnisse im Material kommen. Dadurch kann gerichtete Diffusion ablaufen oder nicht stöchiometrische Verhältnisse werden geschaffen. Ebenso können die geladenen Spezies ohne externes elektrisches Feld ein internes elektrisches Feld erzeugen und somit die Bewegung der Ionen beeinflussen [3].

Welcher Mechanismus dominiert, hängt von den entsprechenden Diffusionskoeffizienten ab. Ebenso unterscheiden sich die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Diffusionsprozesse. Daraus resultiert der die Sinterrate bestimmende Diffusionsmechanismus.

Durch Diffusionsvorgänge füllen sich die Poren während des Sinterns. Dies resultiert aus einer chemischen Potenzialdifferenz, die sich aus der konvexen Krümmung der Poren gegenüber der der Körner ergibt. Hieraus resultiert eine Diffusion der beteiligten Spezies von der Korngrenze weg hin zur Pore (Abbildung 2.1-2). Somit ist die langsamste diffundierende Spezies entlang ihres kürzesten Weges die geschwindigkeitsbestimmende [1, 4, 5].

Um ein System zu verdichten, muss Stofftransport durch Diffusion stattfinden. Dabei werden grundsätzlich drei Diffusionsmechanismen unterschieden: Gitterdiffusion, Korngrenzdiffusion und Oberflächendiffusion. Diese drei Mechanismen gelten nicht gleichermaßen für die Verdichtung, sondern auch für die Vergrößerung.

Des Weiteren können die Diffusionsmechanismen noch in nicht verdichtende und verdichtende unterteilt werden. Dabei führen, wie in Abbildung 2.1-2 gezeigt, Oberflächendiffusion (Pfeil 1), Gitterdiffusion (Pfeil 2) und Materialtransport durch die Gasphase (Pfeil 3) zwar zur Halsbildung und zum Halswachstum, aber nicht zur Verdichtung. Die Oberflächendiffusion (Pfeil 1) und der Transport durch die Gasphase (Pfeil 3) führen lediglich zu einer Umverteilung der Ionen und somit zu einem Mitwandern der Poren mit der Korngrenze. Die Korngrenzdiffusion (Pfeil 4) und die Volumendiffusion (Pfeil 5) hingegen bewirken eine Verdichtung des Materials. Die verdichtenden Mechanismen tragen ebenfalls zur Halsbildung und zum Halswachstum bei.

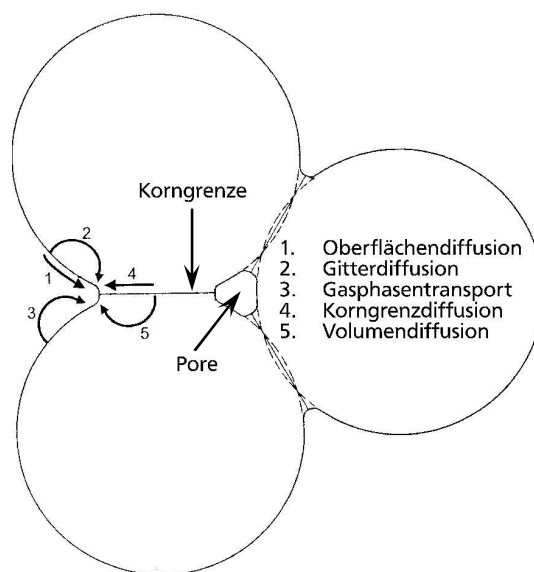


Abbildung 2.1-2 Diffusionsmechanismen [1]

Der Sintervorgang kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Dabei handelt es sich um (1) das Anfangsstadium, (2) das Zwischenstadium und (3) das Endstadium.

(1) Das Anfangsstadium ($\rho_{\text{grün}} - \approx 65 \%$)

Während des Anfangsstadiums bilden sich Sinterhalse an den Kontaktstellen der einzelnen Pulverpartikel. Die Halsbildung wird hervorgerufen durch Diffusion oder Verdampfung und Kondensation von Material. Nach einer Verdichtung von 3-5 % bis auf $\approx 65 \%$ der theoretischen Dichte ist das Anfangsstadium beendet.

(2) Das Zwischenstadium ($\approx 65\%$ - $\approx 90\%$)

Zu Beginn dieses Abschnitts liegt eine sogenannte offene Porosität vor. Dies bedeutet, dass die Poren über Kanäle entlang der Pulverteilchen, die idealisiert als gleich große Tetrakaidedren (14-Flächen) beschrieben werden [6], miteinander verbunden sind. Durch Diffusion kommt es zu einer Schrumpfung der Poren, was zu einer Reduzierung der Querschnittsfläche bzw. einer hohen Verdichtungsrate führt. Die Poren werden instabil und schnüren sich ab, was zur Folge hat, dass isolierte Poren zurückbleiben. Daraus resultiert am Ende des Zwischenstadiums, welches bei einer relativen Dichte von $>90\%$ erreicht wird, die sogenannte geschlossene Porosität.

(3) Das Endstadium ($> \approx 90\%$)

Im Endstadium, in dem nur noch geschlossene Porosität vorliegt, werden die an den Ecken der Körner sitzenden Poren durch die Diffusionsvorgänge weiter geschlossen. Lösen sich die Poren von den Ecken der Körner ab, wird ihr Auffüllen aufgrund der im Vergleich zur Korngrenzdiffusion langsamer ablaufenden Volumendiffusion deutlich erschwert. Dadurch wird das Kornwachstum erleichtert, da immer weniger Poren vorhanden sind, die während des Sinterns mitgeführt werden müssen. Dies hat zur Folge, dass es im Endstadium zu Kornwachstum kommt und somit zu einer starken Vergrößerung des Gefüges.

In den vorherigen Abschnitten wurde primär über das Verdichtungsverhalten und die dabei ablaufenden Prozesse gesprochen. Hier soll nun auf das Kornwachstum bzw. die Vergrößerung des Gefüges detaillierter eingegangen werden.

Kornwachstum kann in dichten und porösen polykristallinen Materialien auftreten [1]. Das Kornwachstum resultiert aus der Diffusion der Atome bzw. der Ionen von einem Korn in das benachbarte Korn über die Korngrenze hinweg (Abbildung 2.1-3, Pfeil 6). Zwischen beiden Körnern besteht durch die Krümmung der Korngrenze eine Potenzialdifferenz, die eine Diffusion (von konkav nach konvex) der Spezies hervorruft.

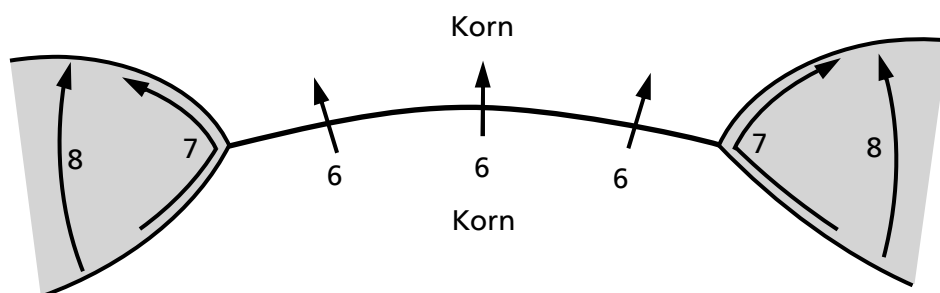


Abbildung 2.1-3 Kornwachstum

Weiterhin kann der Transport der Ionen durch Oberflächendiffusion (Abbildung 2.1-3, Pfeil 7) oder Gasphasendiffusion (Abbildung 2.1-3, Pfeil 8) stattfinden, was ein Mitwandern der Poren mit den Korngrenzen bewirkt.

Die Triebkraft für das Kornwachstum ist die Verringerung der freien Energie durch eine Verkleinerung der gesamten Korngrenzfläche.

Beim Kornwachstum können zwei Arten unterschieden werden. Zum einen handelt es sich um das „normale Kornwachstum“ (1) und zum anderen um das „anormale Kornwachstum“ (2).

(1) Normales Kornwachstum

Bei normalem Kornwachstum nimmt die mittlere Korngröße zu, aber die Größe und Form der Körner bleibt in einem engen Verteilungsbereich. Zu einem späteren Zeitpunkt des Sinterns ist die Korngrößenverteilung mit der Anfangsverteilung nahezu identisch, die sich nur in einem Größenfaktor unterscheiden. Die Form der Verteilung ist somit zeitinvariant.

(2) Anormales Kornwachstum

Das anormale Kornwachstum zeichnet sich durch die Entwicklung von großen Körnern aus, die relativ gesehen schneller wachsen als die sie umgebende Matrix von kleineren Körnern. Die Korngrößenverteilung ändert sich signifikant im Vergleich zur Ausgangsverteilung und kann bimodal werden. Die Zeitvarianz geht bei diesem Verhalten verloren. Erst wenn die großen Körner aneinanderstoßen, verlangsamt sich ihre Wachstumsgeschwindigkeit.

Das Kornwachstum hängt entscheidend von der Mobilität der Korngrenze ab. Entscheidend ist der Diffusionskoeffizient der Spezies, die über die Korngrenze in das benachbarte Korn diffundiert. Ebenso können die Poren einen Einfluss auf die Korngrenzmobilität haben. Dies ist der Fall, wenn die an den Korngrenzen sitzenden Poren langsamer sind als die Korngrenzen. Dieses Verhalten wird als „pore-drag“ bezeichnet. Einen ebenfalls verlangsamen Effekt auf die Korngrenzmobilität haben Verunreinigungen in den Korngrenzen „impurity-drag“, eine im Korn fein verteilte Zweitphase „particle-drag“ oder die Zugabe einer definierten Menge an Dotiermaterial „solute-drag“ [1].

Um die während des Sinterns ablaufenden Vorgänge beschreiben zu können, kann auf verschiedene theoretische Ansätze zurückgegriffen werden. Dies ist vor allem notwendig, wenn die Vorgänge eines Pulversystems in ein anderes Pulversystem übertragen werden, die nicht den gleichen Maßstab haben, zum Beispiel unterschiedliche Partikel- oder Porengröße. Ein relativ einfaches und anschauliches Modell liefert das Skalengesetz von Herring [1, 7]. Dieses Modell beschreibt, wie sich eine Änderung des Maßstabes, hier der Partikelgröße, auf

das Verdichtungs- und Kornwachstumsverhalten auswirkt. Dieses Modell wird durch zwei Annahmen begrenzt, die in der Realität nur dem Anfangsstadium des Sinterns gerecht werden. Die erste Voraussetzung ist, dass kein Kornwachstum stattfindet. Die zweite Voraussetzung ist, dass sich die geometrischen Verhältnisse nicht ändern. Dies bedeutet, dass sich das eine System relativ zum anderen nur in der Größe ändert. Wird diese Annahmen auf die Sinterrate oder die Kornwachstumsrate angewendet, dann können aus den exponentiellen Zusammenhängen (zur Korngröße G) aus den Gleichungen 2.1-3 und 2.1-4 die den Prozess steuernden Diffusionsvorgänge bestimmt werden. Hierbei stehen die Exponenten m und n für die verschiedenen Diffusionsmechanismen [1].

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto G^{-m} \qquad \text{Gleichung 2.1-3}$$

$$\frac{1}{G} \frac{dG}{dt} \propto G^{-n} \qquad \text{Gleichung 2.1-4}$$

Bei diesem Ansatz muss in Betracht gezogen werden, dass während des Sinterns mehrere Diffusionsmechanismen gleichzeitig ablaufen und somit die einzelnen Mechanismen nicht separat voneinander zu betrachten sind. Dies hat zur Folge, dass bei der Bestimmung der Exponenten mit viel Sorgfalt gearbeitet und die richtige Auswahl der Messwerte getroffen werden muss. Im Anfangsstadium beschreibt das Skalengesetz die Abläufe während des Sinterns sehr gut. Wird die Größe der Primärteilchen verringert, hat dies eine Erhöhung der Verdichtungs- bzw. der Kornwachstumsrate zur Folge.

2.2 Sintern von nano- und submikrokristallinen Pulvern

Als nanokristalline Pulver werden solche bezeichnet, die eine Primärteilchengröße von < 100 nm aufweisen. Liegt die Primärpartikelgröße zwischen 100 nm und $1\text{ }\mu\text{m}$, wird von submikrokristallinen Pulvern gesprochen. Nanoskalige Pulver besitzen gegenüber submikro- und mikroskaligen Pulvern eine höhere spezifische Oberfläche (Fläche/Masse [m^2/g]). Die Verringerung der spezifischen Oberflächen ist eine Triebkraft für die Reduzierung der gesamten Oberflächenenergie. Nach dem Skalengesetz von Herring (Gleichung 2.1-4) ist bei Korngrenzdiffusion die Verdichtungsrate proportional zu $1/G^4$. Dies veranschaulicht, dass eine Verringerung der Korngröße eine extreme Erhöhung der Verdichtungsrate zur Folge hat [7]. Aufgrund dessen kann die Sintertemperatur herabgesetzt und/oder die Haltezeit verringert werden [8].

Ein Nachteil der nanoskaligen Pulver im Vergleich zu gröberen Pulvern ist deren hoher Agglomerationsgrad, der aufgrund der gegenseitigen Anziehungskräfte unter den Primärpartikeln entsteht [1]. So kann es durchaus sein, dass Pulver mit wenigen Nanometern Größe aufgrund ihrer hohen Anziehungskräfte Agglomerate bilden, die in der Größenordnung von mehreren Mikrometern liegen. Beim Sintern kommt es zuerst zu einem Versintern innerhalb der Agglomerate (Interagglomeratverdichtung) mit anschließendem Kornwachstum ohne sichtliche Verdichtung des Formkörpers. Eine vollständige Destruktion der Agglomerate in die Primärteilchen durch einen extern aufgebrachten Druck im Bereich von 10 -50 MPa (siehe Kapitel 2.3) ist nicht gegeben. Es kann allerdings zu vereinzelttem Aufbrechen von größeren Agglomeraten zu kleineren kommen. Somit ist nicht die Primärpartikelgröße, sondern eher die Agglomeratgröße für das Sinterverhalten maßgeblich. Ein hoher Agglomerationsgrad sorgt dafür, dass die Vorteile von nanokristallinen Pulvern geschmälert werden und somit die Temperaturerniedrigung und Haltezeitverkürzung verringert wird. Eine effektivere Möglichkeit zur Zerstörung von Agglomeraten und zur Verhinderung von erneutem Agglomerieren ist die Herstellung von elektrostatisch oder elektrosterisch stabilisierten Suspensionen [1].

Ein weiterer Nachteil der nanokristallinen Pulver liegt darin, dass diese zu erhöhtem Kornwachstum neigen, was zu Endkorngrößen im μm -Bereich führen kann. So erhöhen diese Pulver nicht nur die Sinterrate, sondern auch die Kornwachstumsrate (Gleichung 2.1-4) [7].

2.3 Sintern unter uniaxialen Druck

Das Sintern kann grob in zwei Sparten eingeteilt werden. Dabei handelt es sich zum einen um die freien Sinterverfahren wie z. B. konventionelles Sintern, Mikrowellensintern und Lasersintern. Die andere Sparte der Sintermethoden beinhaltet druckunterstützte Verfahren, die eingesetzt werden, wenn freies Sintern nicht zu den gewünschten Resultaten führt. Die bekanntesten Vertreter dieser Sintermethode sind das Heißschmieden, heißisostatisches Pressen und das Heißpressen. Die in dieser Arbeit angewendeten Verfahren gehören zu den Sintermethoden unter mechanischer uniaxialer Last, worunter das Heißpressen (HP) und die spezielle Modifikation des Heißpressens, die „Field Assisted Sintering Technique (FAST)“, fällt.

Die ersten Modelle, die das Pressen unter extern aufgebrachtem Druck im Anfangs- und Endstadium des Sinterns beschreiben, stammen von Nabarro, Coble und Herring [1, 6, 9, 10].

Es muss beachtet werden, dass sich der extern aufgebrachte Druck p_e auf die Partikel- bzw. Korngrenzen des Pulvers bzw. des porösen Körpers anders auswirkt als in dichten Materialien.

Nach Nabarro und Herring verformen sich die Partikel/Körner durch Selbstdiffusion in dem Bestreben, den Druck zu verringern. Dabei herrscht auf der Seite mit der Druckspannung ein höheres chemisches Potenzial als auf der Seite mit der Zugspannung. Die Diffusion findet von höherem zu niedrigerem chemischen Potenzial hin statt. Die Erweiterung des Kriechmodells auf polykristalline Materialien führt dazu, dass innerhalb der einzelnen Partikel/Körner die Eigendiffusion zu einer Diffusion der Atome von den Korngrenzen mit Druckspannung hin zu den Korngrenzen unter Zugspannung führt. In Abbildung 2.3-1 (a) sind die von Nabarro und Herring durch das Kriechen postulierten Diffusionspfade dargestellt.

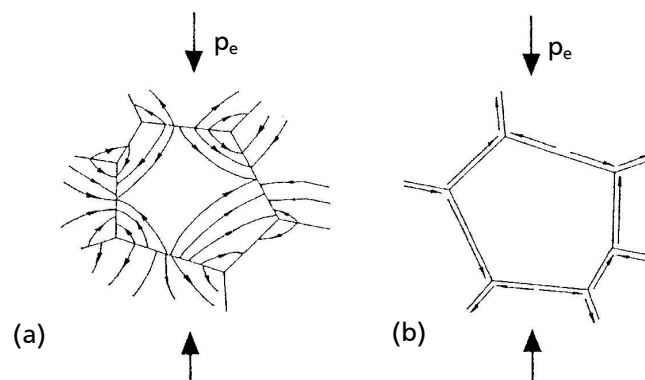


Abbildung 2.3-1 Eigendiffusion der Atome a) von den Korngrenzen unter Druckspannung hin zu Korngrenzen unter Zugspannung (Gitterdiffusion), b) Diffusion der Atome entlang den Korngrenzen (Korngrenzdiffusion) [1]

Kriechen, welches durch Gitterdiffusion hervorgerufen wird, wird als Nabarro-Herring-Kriechen bezeichnet. Kriechen in polykristallinen Materialien kann ebenso entlang der Korngrenzen stattfinden (Abbildung 2.3-1(b)), was üblicherweise als Coble-Kriechen bezeichnet wird.

Für das Heißpressen müssen die Kriechmodelle, die für dichte Materialien erstellt wurden, modifiziert werden, da über einen weiten Bereich des Sinterprozesses Porosität vorliegt. Um eine Beziehung der Kriechgleichungen auf poröse Körper zu erhalten, müssen das Verhältnis zwischen Kriechrate (eindimensionale Dehnungsrate) zur Verdichtungsrate (volumetrische Dehnungsrate) und die Evolution der vorhandenen Poren berücksichtigt werden. Hierbei ist die normierte volumetrische Verdichtungsrate die negative volumetrische Dehnung pro Zeiteinheit (Gleichung 2.3-1) [1].

$$-\frac{d\varepsilon_v}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_v = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad \text{Gleichung 2.3-1}$$

Hierbei ist ε_v die volumetrische Dehnung, die sich aus den Dehnungen (ε_x , ε_y , ε_z) der x-, y-, z-Richtungen zusammensetzt und t die Zeit.

Beim Heißpressen wird ein uniaxialer Druck aufgebracht und es tritt im Gegensatz zum Heißschmieden keine radiale Dehnung auf. Unter diesen uniaxialen Bedingungen findet die Verdichtung nur in Richtung der angelegten Last statt, was zur Folge hat, dass die Querschnittsfläche des Formkörpers konstant bleibt. Unter Verwendung von Gleichung 2.3-1 mit der Annahme, dass Dehnung nur in Richtung der Last auftritt (ε_z), kann die Dehnrate mit der Verdichtungsrate ins Verhältnis gesetzt werden, was im uniaxialen Fall zu Gleichung 2.3-2 führt.

$$\frac{\varepsilon_v}{dt} = \frac{\varepsilon_z}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{\dot{\rho}}{\rho} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_x = \varepsilon_y = 0 \quad \text{Gleichung 2.3-2}$$

Hierbei ist ρ die Dichte, t die Zeit sowie ε_x und ε_y die die radialen Dehnungen beschreiben. Dabei wird die Dehnrate aus der Messung des zurückgelegten Weges als Funktion der Zeit bestimmt.

Die Mechanismen, die während des druckfreien Sinterns ablaufen, finden auch unter Heißpressbedingungen statt. Der Vorteil des extern aufgetragenen Drucks ist, dass die Verdichtungsmechanismen gefördert werden, wohingegen die nicht verdichtenden Prozesse keineswegs erhöht werden. Daraus resultiert, dass sich der Heißpressprozess gut zur Bestimmung der Verdichtungsmechanismen eignet.

Im Anfangsstadium des Heißpressens findet Verdichtung durch die Umorientierung der Partikel statt. Durch den uniaxial aufgetragenen Druck können die Körner abflachen, was zur Folge hat, dass die Körner übereinander hinweggleiten, was in Abbildung 2.3-2 gezeigt ist. Um die diffusionskontrollierte Formänderung der Körner aufnehmen zu können, die im Zwischen- und Endstadium stattfindet, ist Korngrenzgleiten notwendig. Da das Korngrenzgleiten und die Diffusionsprozesse nicht unabhängig voneinander sind, ist der langsamste Prozess bestimmend für die Verdichtung [1].

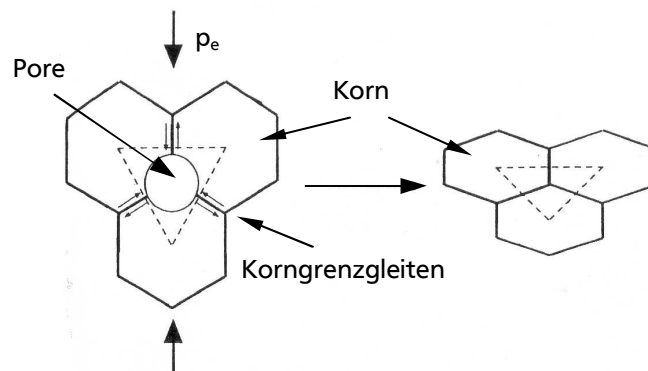


Abbildung 2.3-2 Schematische Darstellung der Abflachung der Körner unter uniaxialer Last und des daraus resultierenden Korngrenzgleitens [1]

Die Hauptmechanismen während des Heißpressens können sein:

- Gitterdiffusion
- Korngrenzdiffusion
- Plastische Deformation durch Versetzungsbewegung
- Viskoses Fließen
- Korngrenzgleiten

Unter der Bedingung, dass der extern aufgetragene Druck eine größere Triebkraft darstellt als die Sinterspannung durch die Oberflächenkrümmung der Partikel, was den üblichen Bedingungen des Heißpressens entspricht, kann die Verdichtung allgemein durch Gleichung 2.3-3 beschrieben werden, wenn $p_e \gg$ Sinterspannung ist.

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{HD}{G^m kT} (\phi p_e)^n \quad \text{Gleichung 2.3-3}$$

Mit H, einer numerischen Konstanten; D, dem Diffusionskoeffizienten des die Geschwindigkeit bestimmenden Schritts; G, der Korngröße; k, der Boltzmann-Konstante; T, der absoluten

Temperatur und ϕ , dem Druckintensivierungsfaktor. Auf den Druckintensivierungsfaktor ϕ wird später noch detaillierter eingegangen.

Durch die Bestimmung des Korngrößenexponenten m und des Druckexponenten n kann der Heißpressmechanismus identifiziert werden (Tabelle 2.3-1). Wie aus Tabelle 2.3-1 weiterhin zu entnehmen ist, müssen beide Exponenten bekannt sein.

Mechanismus	Korngrößenexponent	Druckexponent
	m	n
Gitterdiffusion	2	1
Korngrenzdiffusion	3	1
Plastische Deformation	0	≥ 3
Viskoses Fließen	0	1
Korngrenzgleiten	1	1 oder 2
Partikelumordnung	1	1 oder 2

Tabelle 2.3-1 Diffusionsmechanismen während des Heißpressens und deren zugehörigen Korngrößen- und Druckexponenten [1]

Die beim Heißpressen üblicherweise verwendeten Drücke liegen zwischen 10-100 MPa. In diesem Druckbereich ergibt sich für die meisten Keramiken ein Druckexponent von $n \approx 1$ [1,11]. Folglich kann plastische Deformation ausgeschlossen werden. Dies kann dadurch begründet werden, dass in keramischen Materialien starke ionische oder kovalente Bindungen vorliegen, die Versetzungsbewegung begrenzen und die heutzutage verwendeten feinen Pulver Diffusionsmechanismen begünstigen. Ebenso kann bei den hier verwendeten Pulvern mit hohen Reinheitsgraden davon ausgegangen werden, dass sich keine Glasphase bildet. Weiterhin sind die hier verwendeten Sintertemperaturen nicht hoch genug, dass ein Anschmelzen der Oberfläche oder Schmelzen der Primärpartikel stattfindet. Somit kann ausgeschlossen werden, dass viskoses Fließen stattfindet. Dennoch gibt es Keramiken mit einem Druckexponenten $n > 1$ [11]. Sind der Druck- und der Korngrößenexponent bekannt, kann zusätzlich die Aktivierungsenergie für die Verdichtung nach der Arrhenius-Beziehung bestimmt werden (Gleichung 2.3-4) [11-14].

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.3-4}$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient, D_0 ein präexponentieller Faktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Wird Gleichung 2.3-4 in Gleichung 2.3-3 eingesetzt, so wird der proportionale Zusammenhang erhalten, aus dem sich die Aktivierungsenergie für die Verdichtung berechnen lässt (Gleichung 2.3-5).

$$\ln \left(\frac{\dot{\rho}}{\rho} \frac{T}{(\phi p_e)^n} \right) \propto - \frac{E_A}{RT} \quad \text{mit } G = \text{konstant} \quad \text{Gleichung 2.3-5}$$

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie für die Verdichtung muss die Voraussetzung gegeben sein, dass kein bzw. zu vernachlässigendes Kornwachstum auftritt. Deshalb ist es notwendig, den Sinterpfad des verwendeten Pulvers zu kennen. Nach Kanters zeigen Sinterpfade die Entwicklung der Korngröße als Funktion der Dichte $G = f(\rho)$ [15]. In Bezug auf die Identifizierung des Sintermechanismus ist die Auftragung der Korngröße als Funktion der relativen Dichte als Sinterpfad am aufschlussreichsten. Bei sorgfältiger Wahl der Sinterparameter kann der dominante Verdichtungsmechanismus bestimmt werden [1].

Der Verdichtungsmechanismus kann sich in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Korngröße ändern. So ist zu erwähnen, dass feinere Pulver aufgrund eines größeren Korngrößenexponenten von $m = 3$ und einer geringeren Aktivierungsenergie Korngrenzdiffusion begünstigen, wie am Beispiel der Sinterkarte von Al_2O_3 gezeigt wird (Abbildung 2.3-3).

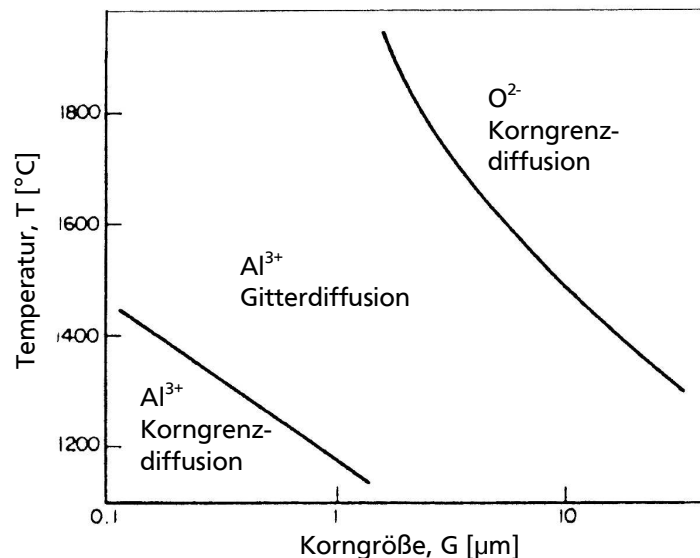


Abbildung 2.3-3 Sinterkarte von Al_2O_3 [1]

Ein weiterer Punkt, der bei dem Heißpressprozess beachtet werden muss, ist die Tatsache, dass in einem Grünkörper eine nicht zu vernachlässigende Porosität vorliegt. Wie in Abbildung 2.3-4 gezeigt, resultieren aus der Porosität Lücken zwischen den Partikeln. Dies hat

zur Folge, dass die gesamte Partikel-Partikel-Kontaktfläche kleiner ist als der gesamte geometrische Querschnitt. Ebenso müssen noch Unebenheiten bzw. Rauigkeiten auf der Partikeloberfläche berücksichtigt werden, die ebenfalls dazu führen, dass es nur lokal zu Kontaktstellen kommt und dadurch andere Druckverhältnisse an diesen Stellen herrschen.

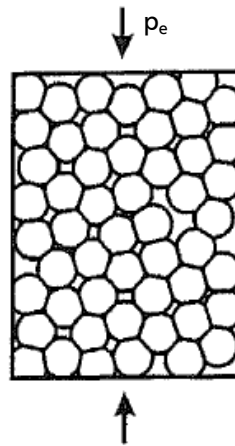


Abbildung 2.3-4 Schematische Darstellung der regellosen Anordnung von sphärischen Pulverpartikeln in einem Formkörper [16]

Dieser Tatsache wird mit einem Druckintensivierungsfaktor ϕ Rechnung getragen. ϕ ist vom Ursprung her ein geometrischer Faktor und ist von der Porosität des Körpers, der Form der Poren sowie der Koordinationszahl der Teilchen abhängig. Folglich ändert sich ϕ während des gesamten Verdichtungsprozesses [1]. Der Zusammenhang zwischen internem Druck p_i und externem angelegtem Druck p_e wird durch Gleichung 2.3-6 beschrieben.

$$p_i = \phi p_e \quad \text{mit} \quad \phi \geq 1; \quad \phi \rightarrow 1 \text{ für } \rho \rightarrow 1 \quad \text{Gleichung 2.3-6}$$

Somit kann es lokal an den Kontaktstellen der Partikel/Körner zu Drücken kommen, die größer sind als der extern aufgebrachte Druck.

Zur Berechnung von ϕ wurden verschiedene Modelle entwickelt [16-21]. Alle Modelle erfüllen die Bedingung, dass mit abnehmender Porosität θ der interne Druck p_i abnimmt und gleich dem extern aufgebrachten Druck p_e ist, wenn $\theta = 0$. Jedoch unterliegen die Gleichungen von McLelland [17] und Early et al. [18] physikalischen Limitierungen, die deren Anwendung auf reale Pulver ausschließen. Helle et al. [20] hingegen konnten mit ihren Gleichungen für heiß-isostatisches Pressen eine akkurate Darstellung der Startbedingungen geben (Gleichung 2.3-7).

$$\phi = \frac{\theta_0}{(1-\theta)^2(\theta_0 - \theta)}$$

Gleichung 2.3-7

Dieses wurde von Montes et al. [16, 21] weiterentwickelt und entsprechend für uniaxial aufgebrachte Drücke modifiziert (Gleichung 2.3-7).

$$\phi = \left(1 - \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right)^{\frac{5-i}{4}} \right)^{-1}$$

Gleichung 2.3-8

Hierbei sind θ_0 die initiale Porosität, θ die Porosität zu einem beliebigen Zeitpunkt des Prozesses und θ_m die maximale Gleichgewichtsporosität ohne Deformation des Formkörpers. Der Faktor i im Exponenten ist abhängig von der Art des aufgebrachten Druckes und ist im Falle eines uniaxialen Druckes $i = 1$.

2.4 FAST (Field Assisted Sintering Technique)

Eine Modifikation des Heißpressens stellt die sogenannte FAST-Technik dar. Die ersten Patente zur prinzipiellen Arbeitsweise der FAST-Anlage wurden 1933 verfasst [22]. Spätere Arbeiten darüber, was als „Spark Sintering“ bezeichnet wurde, fanden in den 50ern bei „Lockheed Missile and Space Company“ in den USA und in den 60ern bis in die 70er in Japan statt. In den darauffolgenden Jahrzehnten wurde dieser Sintermethode weniger Beachtung geschenkt, bis diese in der Mitte der 90er des letzten Jahrhunderts eine Renaissance erlebte, was die steigende Anzahl an Veröffentlichungen zeigt. Besondere Aufmerksamkeit erlangte die Sintermethode, die ebenfalls unter den Bezeichnungen „Spark Plasma Sintering (SPS)“, „Pulsed Electric Current Sintering (PECS)“ usw. bekannt ist, in Asien, speziell in Japan und China. In den letzten Jahren nahm auch die Anzahl der FAST-Anlagen in Europa und den USA stetig zu [22]. Diese Sintermethode erweist sich als großer Erfolg bei einer Vielzahl von Materialien wie Keramiken, Metallen, Verbundwerkstoffen, vor allem bei Materialien, die schwer zu sintern sind (z. B. SiC, C-Nanoröhrchen, Hartmetalle, Supraleiter usw.).

Der Aufbau und die möglichen einstellbaren Versuchsvariablen unterscheiden sich prinzipiell nicht von einer konventionellen Heißpresse. Der einzige, aber auch bedeutendste Unterschied liegt in der Art und Weise, wie die thermische Energie eingebracht wird. Bei einer konventionellen Heißpresse sind das Presswerkzeug umgebende Heizelemente für die Wärmezufuhr verantwortlich. Wohingegen in der FAST-Anlage das Presswerkzeug durch Widerstandsheizten (Joule'sche Erwärmung) mittels eines permanenten oder gepulsten Stromes selbst zum Heizelement wird. Prinzipiell arbeiten alle FAST-Anlagen auf diese Weise. Der Aufbau und die Arbeitsweise der beiden oben erwähnten Anlagen werden im Experimententeil dieser Arbeit genauer erläutert. Es sei hier erwähnt, dass FAST und SPS nach demselben Prinzip arbeiten und lediglich von unterschiedlichen Herstellern stammen. FAST steht hier für die Verwendung der Anlage von FCT sowie allgemeine Aussagen zu dieser Sintermethode und SPS, wenn speziell der Anlagentyp von Sumitomo verwendet und diskutiert wurde.

Zur Erwärmung des Presswerkzeugs und Pulvers wird ein gepulster elektrischer Gleichstrom (DC) von 0,6-16 kA bei einer Spannung von etwa 10 V angelegt. Der elektrische Strom alleine führt zu keiner Verdichtung, sondern der externe Druck und die thermische Energie. Auch haben die elektrischen Eigenschaften der Materialien einen signifikanten Einfluss auf das Sinterverhalten. So können bei leitenden Materialien andere Phänomene während des Sinterns auftreten, wie z. B. Elektromigration, als bei nicht leitenden Werkstoffen [23].

Diese Unterschiede zwischen FAST und HP, wie der gepulste elektrische Strom und das elektrische Feld, können Auswirkungen auf das zu sinternde Material haben.

2.4.1 Einfluss der Pulssequenz

Die Pulssequenz oder auch Pulsform genannt, welche bei FAST- und SPS-Experimenten mit Pulsdauer (an) : Pulspause (aus) \leftrightarrow [ms] : [ms] angegeben wird, könnten einen Einfluss auf das Sinterverhalten haben.

Untersuchungen von Chen et al. [24], die sich mit der Änderung der Pulsform ausinandersetzten, zeigten, dass sich diese mit dem an:aus-Verhältnis änderten (Abbildung 2.4-1).

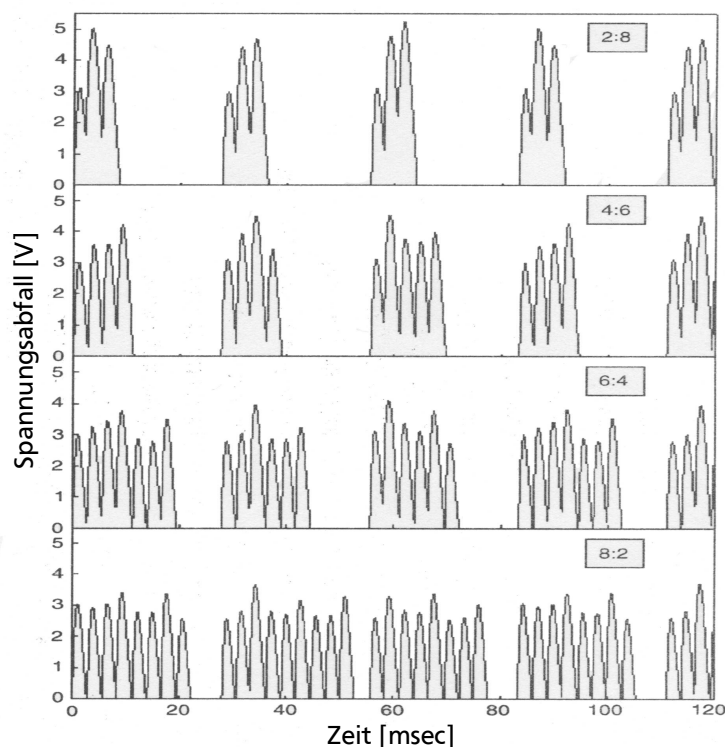


Abbildung 2.4-1 Pulsform für verschieden an : aus Kombinationen während des Sinterns mittels SPS [24]

Die Höhe der auftretenden Spannungsspitzen (Volt), während ein gepulster Strom eingepreßt wird, nehmen mit zunehmendem „aus“ relativ zum „an“ zu. Für jede Pulssequenz zeigen die Spannungsspitzen eine andere Höhe und es wird nicht immer exakt die vorgegebene Pulsanzahl erzeugt. Weiter haben Xie et al. [25] und Chen et al. [26] in ihren Experimenten gezeigt, dass die Pulssequenz keinen Einfluss auf die Verdichtung, Deformation und das Gefüge des gesinterten Probenkörpers haben.

Groza et al. [26] fanden, dass die Pulsform einen Einfluss auf die Sinterdauer, aber nicht auf das Resultat hat. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, dass bei Pulsdauern von 30-80 ms „an“ die geringste Sinterzeit benötigt wird, um dieselbe Dichte zu erhalten. Eine Erhöhung der Pulsdauer (> 80 ms) hatte zur Folge, dass längere Sinterzeiten notwendig wa-

ren. Dies wurde damit begründet, dass die Effizienz der Energieverteilung aufgrund der Pulssequenz im Presswerkzeug unterschiedlich ist.

2.4.2 Einfluss eines elektrischen Stromflusses

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Auswirkung eines elektrischen Stromflusses auf das zu sinternde Material. Anselmi-Tamburini et al. [27] zeigten an einem elektrisch leitenden Schichtsystem aus Molybdän (Mo) und Silizium (Si), dass ein gepulster DC-Strom im Vergleich zum stromfreien Heizen zu einer signifikant höheren Wachstumsrate der MoSi₂-Schicht führt. Die Aktivierungsenergie für das Wachstum der MoSi₂-Schicht änderte sich nicht, sowohl mit als auch ohne elektrischen Strom. Dies weist darauf hin, dass sich der Reaktionsmechanismus nicht ändert [27].

Bei der Übertragung dieser Ergebnisse auf Pulver wird der gleiche gesteigerte Massentransport, wie bei dem oben erwähnten Schichtwerkstoff erwartet. Hier spiegeln die Partikel-Partikel-Kontakte die Grenzfläche Mo-Si wider. Weiterhin gehen Chen et al. [24] davon aus, dass sich in den Poren des Pulverpresslings im Gegensatz zu einem Schichtsystem ohne Poren ein Plasma formieren kann. Der Nachweis eines Plasmas ist noch nicht gegeben, soll aber dennoch nach Chen et al. [24] aufgrund der herrschenden Bedingungen möglich sein.

Bei nicht leitenden Pulvern fließt der elektrische Strom nur durch die Grafitstempel und -matrize (Abbildung 2.4-2 (a)). Durch den Eigenwiderstand des Grafits kommt es dadurch zu einer Erwärmung (extrinsische Erwärmung). Durch den Wärmetransfer von außen nach innen resultiert am Rand eine höhere Temperatur im Vergleich zum Mittelpunkt der Probe. Diese Temperaturdifferenz wird größer mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit des Materials. Somit findet am Rand eine frühere Verdichtung, aber auch früheres Kornwachstum statt, was zu einem inhomogenen Gefüge führt [28]. Die Strommenge, die durch ein nicht leitendes Pulver fließt, ist vernachlässigbar, besonders bei niedrigen Dichten, was experimentell und theoretisch nachgewiesen wurde [29, 30].

Bei leitenden Materialien (Abbildung 2.4-2 (b)) mit einem Stromfluss durch das Pulver, kommt es sowohl zu einer intrinsischen wie auch zu einer extrinsischen Erwärmung. Die Kontaktstellen der Partikel stellen einen höheren elektrischen Widerstand im Vergleich zum Volumen dar und führen zu eben dieser intrinsischen Joule'schen Erwärmung. Dies kann zu einem Schmelzen der Oberfläche an den Kontaktstellen der Partikel führen [31, 32].

Anselmi-Tamburini et al. [29] zeigten, dass die Verteilung des elektrischen Stromes mit der Temperatur korreliert. Daher wird in Bereichen mit hoher Stromdichte auch eine hohe Temperatur auftreten (Abbildung 2.4-2).

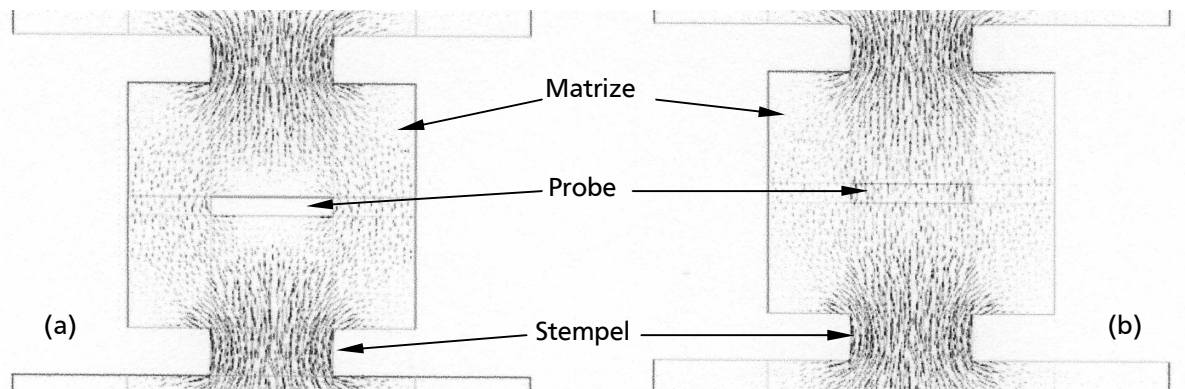


Abbildung 2.4-2 Schematische Darstellung der Stromdichte in einer Graphitmatrize eines nicht leitenden Pulvers (a) und eines leitenden Pulvers (b) durch das ein elektrischer Strom fließt [29]

2.4.3 Einfluss des elektrischen Feldes

Groza et al. [26, 31] nehmen an, dass durch das elektrische Feld Lichtbögen erzeugt werden können, was zur Bildung einer Flüssigphase führt. Die Flüssigphase führt zu einem Materialtransport bzw. zu Flüssigphasensintern, woraus höhere Dichten resultieren sollen. Ferner sorgen Verunreinigungen, die an den Partikeloberflächen sitzen, für eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes, was eine höhere Temperatur zur Folge hat, woraus ein Schmelzen an den Korngrenzen resultiert. Ein weiterer Effekt, der das Sinterverhalten verbessert, ist die Reinigung der Oberfläche von Adsorbaten und Verunreinigungen, wie z. B. Oxiden auf Metallpartikeln, wodurch die Reaktivität des Materials verbessert wird [26, 31, 33].

Eine der Hauptfragen ist, ob das elektrische Feld den Diffusionsvorgang beschleunigt und wenn ja, wie. Eine schnellere Verdichtung kann nicht durch langsame Diffusionsmechanismen wie Korngrenz- und Volumendiffusion erklärt werden. Es müssen schnellere Mechanismen, wie die Diffusion durch eine Schmelze, oder zeitunabhängige Prozesse, wie plastische Deformation, ablaufen.

Der dielektrische Zusammenbruch oder die Durchschlagsspannung, bei dem bzw. der eine Rückentladung durch einen Lichtbogen entsteht, liegt bei Oxidkeramiken im Bereich von 10^6 - 10^7 Vcm⁻¹ [34-36]. Des Weiteren muss zwischen dem Vakuum- und dem Gaszusammenbruch unterschieden werden. Zum Vakuumzusammenbruch kommt es, wenn die Lücke zwischen den Partikeloberflächen (l) kleiner ist als die mittlere freie Weglänge des Gases (λ) $l < \lambda$. Sind die Verhältnisse gerade umgekehrt, so kommt es zum Gaszusammenbruch $l > \lambda$ [26, 31].

Bei nicht elektrisch leitenden Keramikpulvern kommt es durch die Temperatur zu einem Anstieg der Defektkonzentration und der Ladungsträger. Chaim [37] postuliert, dass es dadurch zu einer Steigerung der Interaktion mit dem elektrischen Feld in gesintertem Al₂O₃-Pulver kommt. Die mögliche Rolle eines Pulvers wurde durch Chaim [37] beschrieben. Es

wurde vorgeschlagen, dass in einem Dielektrikum die Partikelgröße und –morphologie einen Einfluss auf das Sinterverhalten unter einem elektrischen Feld haben kann. Es besteht die Möglichkeit, dass das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenleitfähigkeit ansteigt, genauer gesagt umgekehrt proportional mit der Partikelgröße und den darauf angesammelten elektrischen Oberflächenladungen. Dies kann zu einem Oberflächenzusammenbruch führen, besonders wenn die Partikeloberfläche mit Adsorbaten wie Wasser verunreinigt ist und ein niedriger Sauerstoffpartialdruck vorherrscht, was im FAST- bzw. SPS-Prozess gegeben sein soll. Bei einer Spannung von 10 V zwischen jeweils zwei Partikeln kann es bei einer Partikelgröße von 10-100 nm zu einer Durchschlagsspannung kommen. Die Durchschlagsspannung wird mit abnehmender Partikelgröße geringer und es wird somit erwartet, dass der elektrische Durchschlag am kleinsten Partikel initiiert wird. Gleichung 2.4-1 zeigt das Verhältnis unterschiedlicher Partikelgrößen zum elektrischen Feld an der jeweiligen Partikeloberfläche. Hier stehen D_p und d_p für Partikel mit unterschiedlichen Durchmessern sowie E_D und E_d für die Stärke des elektrischen Feldes auf der jeweiligen Partikeloberfläche.

$$\frac{E_d}{E_D} = \left(\frac{D_p}{d_p} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2.4-1}$$

Wenn $D_p > d_p$ ist, resultiert ein wesentlich stärkeres elektrisches Feld am kleineren Partikel im Vergleich zum größeren Partikel ($E_d > E_D$).

Bei nicht leitenden oder dielektrischen Materialien ist die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum Volumen an der Oberfläche größer. Die höhere Oberflächenleitfähigkeit soll zu einer homogenen Oberflächenladung beitragen. Der Oberflächenstrom I_O ist proportional zur Oberfläche des Partikels und der Volumenstrom I_V proportional zum Partikelvolumen. Der Quotient aus diesen elektrischen Ladungen ist proportional zum Krümmungsradius des Partikels (Gleichung 2.4-2)

$$\frac{I_O}{I_V} \approx \frac{6\pi d_p^2}{\pi d_p^3} = \frac{6}{d_p} \quad \text{Gleichung 2.4-2}$$

Gleichung 2.4-2 zeigt, dass bei abnehmendem Partikeldurchmesser d_p der Quotient aus I_O und I_V größer wird und somit die relative Verteilung der Oberflächenladung ansteigt. Dies steigert die homogene Ansammlung von Ladungen über die gesamte Partikeloberfläche, was wiederum zur Initiierung des Oberflächenzusammenbruchs am kleinsten Partikel führt. Dies hat zur Konsequenz, dass es bei geringerer Ladungsdichte zu einem Oberflächenüberschlag kommen

könnte und somit prinzipiell Verdichtung bei tieferen Temperaturen stattfinden kann. Weitere Faktoren, die die Entstehung eines Lichtbogens beeinflussen, sind die Partikelgröße und Koordinationszahl der Partikel untereinander [37]. Jedoch muss hier erwähnt werden, dass im FAST- und SPS-Prozess die Voraussetzungen zur Lichtblitzerzeugung kaum gegeben sind, da das von den Anlagen erzeugte elektrische Feld zu gering ist.

Der Einfluss der Richtung des elektrischen Feldes während des SPS-Prozesses auf ein zu sinterndes Material wurde von Chen et al. [24] ebenfalls an einem elektrisch leitenden Mo-Si-Schichtwerkstoff untersucht. Hierbei wurde keine Abhängigkeit der Schichtbildung von MoSi₂ bezüglich der Richtung des elektrischen Feldes gefunden.

2.4.4 Die Generierung eines Plasmas während FAST bzw. SPS

Jüngste Untersuchungen von Hulbert et al. [38, 39] setzten sich mit dem Phänomen Plasma während des FAST- bzw. SPS-Prozesses auseinander. Die An- bzw. Abwesenheit eines Plasmas, einer Lichtbogenbildung oder einer Funkenbildung wurde mit der Atomemissionsspektroskopie und In-situ-Spannungsmessungen untersucht. Es konnte während des Sinterprozesses keine Emission detektiert werden, die auf die zuvor genannten Phänomene hindeutete.

2.4.5 Einfluss der Heizrate

Abschließend muss noch auf Vorteile des FAST-Prozesses, die unter bestimmten Umständen zum Nachteil dieser Sintermethode werden können, eingegangen werden. Hierbei geht es um die hohen Heizraten von bis zu 1000 Kmin⁻¹. Zum Verständnis muss hier erwähnt werden, dass die Temperatur mit einem Pyrometer und einem Thermoelement an verschiedenen Positionen auf der Oberfläche des Presswerkzeuges gemessen wird. Somit besteht aus konstruktionstechnischen Gründen eine Distanz von 5-10 mm bis zum Sinterkörper. Durch das schnelle Aufheizen entsteht ein Temperaturgradient von der Außenseite der Matrice bis in den Kern des Formkörpers. Bei elektrisch isolierenden Pulvern ist die Temperatur im Vergleich zu der Messposition auf der Matrice im Zentrum der Probe tiefer und bei leitenden Pulvern höher. Diese Unterschiede können bei nicht leitenden Materialien etwa $\Delta T \approx 20-40$ K und bei leitenden Materialien ca. $\Delta T \approx 60-100$ K betragen [22, 29, 40-42].

Untersuchungen des Einflusses der Heizrate auf die Verdichtung und die Vergrößerung von nicht leitendem Pulver (α -Al₂O₃) ergaben, dass bei einer schnelleren Heizrate im Vergleich zu einer langsameren Heizrate höhere Dichten bzw. eine höhere Verdichtungsrate und geringere Korngrößen erzielt wurden [43-45]. Olevsky et al. [45] postulieren, dass mit zu-

nehmender Heizrate die Abrundung der Poren verzögert wird, was wiederum das Sintervermögen steigert. Bei einem leitenden Pulver (MoSi_2) hingegen wurde kein Effekt der Korngröße in Bezug auf die Heizrate festgestellt, aber wie bei dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnte eine Steigerung der Verdichtungsrate erzielt werden [43].

2.5 Untersuchte Oxidkeramiken

Die in dieser Arbeit verwendeten Pulver sind α -Aluminiumoxid (α - Al_2O_3), Zinkoxid (ZnO) und mit 8 mol-% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid (8YSZ). Eines der Auswahlkriterien für diese Pulver ist, dass diese verschiedene elektrische und ionische Eigenschaften / Leitfähigkeiten aufweisen, um das Sinterverhalten in Abhängigkeit von den zuvor erwähnten Eigenschaften zu untersuchen. Weiterhin sollte es während des Sinterns zu keiner Phasenumwandlung oder chemischen Reaktion kommen. Dieser Vorgang ist bei Untersuchungen des Verdichtungsverhaltens unerwünscht, da es bei diesen Umwandlungen zu einer Veränderung im Diffusionsmechanismus bzw. der Aktivierungsenergie kommen kann. Auch spielt die erhältliche Primärpartikelgröße (siehe Abschnitt 2.2) eine wichtige Rolle, da die Abhängigkeit des Verfahrens von der Primärpartikelgröße untersucht werden soll. Des Weiteren müssen es möglichst reine Pulver sein, damit es keine Einflüsse auf das Verdichtungs- oder Kornwachstumsverhalten durch Verunreinigungen gibt.

Die Spezifika der Pulver sind in Anhang 11.1 angegeben.

α -Aluminiumoxid (α - Al_2O_3 oder Al_2O_3)

Die α -Phase des Al_2O_3 ist eine der am ausgiebigsten untersuchten Keramiken und eignet sich somit gut als Modellpulver für Sinterexperimente [36, 46]. α - Al_2O_3 , auch als Korund (polykristallin) oder Saphir (einkristallin) bezeichnet, besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur und gehört somit zum trigonalen Kristallsystem. Die Sauerstoffanionen sind hexagonal dicht gepackt. Die Aluminiumkationen besetzen zwei Drittel der zwischen den Sauerstoffanionen liegenden Oktaederlücken (Abbildung 2.5-1).

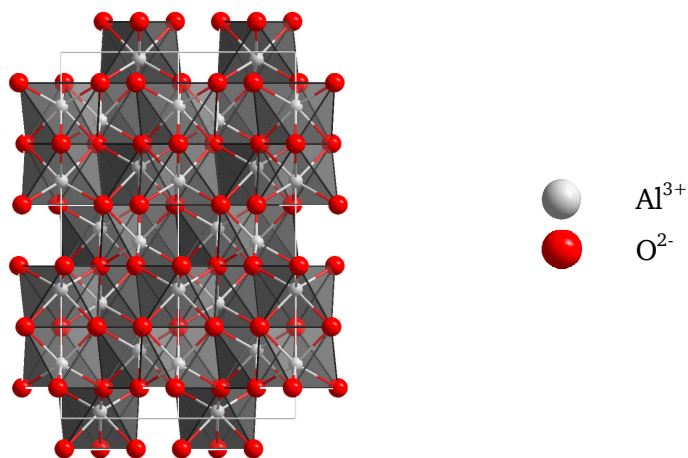


Abbildung 2.5-1 Kristallstruktur von α - Al_2O_3 (Korund)

Die Gitterkonstanten des α - Al_2O_3 betragen $a_0 = b_0 = 4,75 \text{ \AA}$ und $c_0 = 12,99 \text{ \AA}$ und der Schmelzpunkt $2050 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Oxide und Hydroxide des Aluminiums kommen in verschiedenen Formen vor, sind aber bei Raumtemperatur metastabil und wandeln sich, je nach Modifikation, bei Temperaturen $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ in die α -Phase um. Ein Nachteil dieses Materials ist, dass, als diese Arbeit erstellt wurde, kein phasenreines α - Al_2O_3 mit nanoskaligen Primärteilen zu erwerben war.

α - Al_2O_3 ist ein elektrischer Isolator, der eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 36 \text{ W/mK}$ bei Raumtemperatur (RT) aufweist und eine theoretische Dichte von $3,986 \text{ gcm}^{-3}$. Aufgrund seiner guten mechanischen Eigenschaften, dem hohen Widerstand gegen aggressive Medien und der Biokompatibilität weist dieses Material ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten auf. So wird dieses Material für Prothesen und Implantate in der Medizin verwendet. Ebenso wird α - Al_2O_3 als Fadenführer in der Textilindustrie sowie als Chipträger in Computern angewendet.

8 Mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid (8YSZ)

Reines ZrO_2 ist polymorph und kann in der kubischen ($2680 - 2370 \text{ }^\circ\text{C}$), tetragonalen ($2370 - 1170 \text{ }^\circ\text{C}$) und monoklinen ($< 1170 \text{ }^\circ\text{C}$) Modifikation vorliegen. Um die kubische und tetragonale Phase zu stabilisieren, können unter anderem die Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} und Sc^{3+} eingesetzt werden. ZrO_2 kristallisiert in seiner kubischen Phase in der Fluoritstruktur (Abbildung 2.5-2) mit einer kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle (kfz), deren Gitterkonstante $a_0 = b_0 = c_0 = 5,124 \text{ \AA}$ beträgt. Die theoretische Dichte der mit Y_2O_3 stabilisierten kubischen Phase beträgt $5,98 \text{ gcm}^{-3}$ [47].

In der Einheitszelle besetzen die Zirkoniumkationen die Ecken und die Flächen. Die Sauerstoffanionen besetzen die Tetraederlücken der Einheitszelle [48].

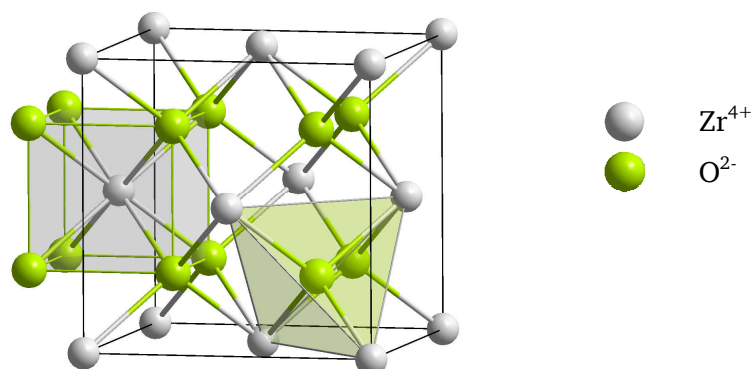


Abbildung 2.5-2 Kristallstruktur von kubischem ZrO_2

Durch die Zugabe von 8 Mol - % Y_2O_3 kann das ZrO_2 vollständig in seiner kubischen Phase bei tieferen Temperaturen stabilisiert werden [36]. Das vierwertige Zirkoniumkation wird durch das dreiwertige Yttriumkation (Y^{3+}) ersetzt, was zu einer signifikanten Anzahl an Sauerstoff-leerstellen führt. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist halb so hoch wie die Konzentration an Y^{3+} , um die Ladungsneutralität des Gitters zu erhalten. Diese Sauerstoffleerstellen ermöglichen ein Wandern von Sauerstoffanionen [49]. Die Maxima der Ionenleitfähigkeit liegen nahe der minimalen Konzentrationsmenge zur vollständigen kubischen Stabilisierung. Beim Einbau von mehr als 10 - 12 Mol-% Fremdionen nimmt die ionische Leitfähigkeit wieder ab [50, 51]. Die Ursache hierfür sind elektrostatische Wechselwirkungen, Fehlstellen-Cluster und generierte Defektstrukturen [52].

Durch die vollständige Stabilisierung wird die Umwandlung in andere mögliche Phasen während des Sinterns verhindert. Durch die Dotierung mit 8 Mol % Y_2O_3 wird der Verstärkungsmechanismus durch Phasenumwandlung unterbunden. Folglich ist 8YSZ keine Struktur-, sondern eine Funktionskeramik. Eine der bekanntesten Strukturkeramiken ist die Mg-dotierte teilstabilisierte ZrO_2 -Keramik (Mg-PSZ). In dieser Keramik befinden sich zwei Phasen: eine kubische Matrix, in der sich eine metastabile tetragonale Phase befindet. Durch das Aufbringen einer mechanischen Spannung wandelt sich die tetragonale Phase irreversibel in die monokline Phase unter Volumenzunahme um.

8YSZ wird als Sauerstoffsonde (λ -Sonde in Pkws), als Material für Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC) und als Glühmaterial (Nernststift) verwendet. Bei einer Temperatur von 800 °C weist das 8YSZ eine Ionenleitfähigkeit von $0,01 \text{ Scm}^{-1}$ auf.

Zinkoxid (ZnO)

ZnO ist ein II-VI Verbindungshalbleiter und besitzt unter Normalbedingungen eine hexagonale Kristallstruktur (Wurtzitstruktur), die in Abbildung 2.5-3 dargestellt ist [53-55].

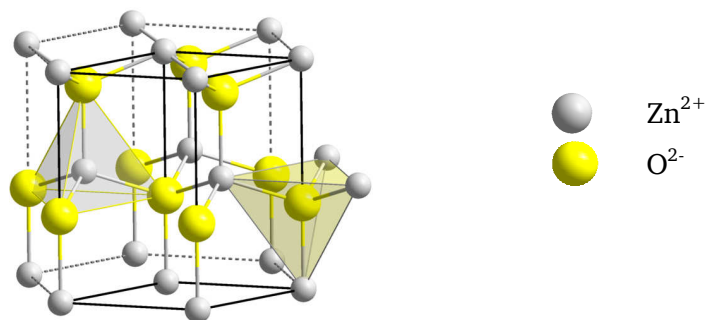


Abbildung 2.5-3 Kristallstruktur von ZnO

Die Kristalle des Zinkoxids sind farblos, erscheinen aber aufgrund der Lichtbrechung der kleinen Kristalle weiß. Der Kristall hat in Richtung der c-Achse eine hexagonal dichteste Kugelpackung (...ABAB...) mit den Gitterparametern $a_0 = 3,250 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ und einer theoretischen Dichte von $3,606 \text{ gcm}^{-3}$. Aufgrund des nicht zu vernachlässigenden ionischen Bindungsanteils bestehen die beiden Untergitter aus Sauerstoffanionen (O^{2-}) und Zinkkationen (Zn^{+2}). Wie in Abbildung 2.5-3 zu erkennen, sind die Anionen tetraedrisch von den Kationen umgeben und umgekehrt. ZnO ist ein intrinsischer n-Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,4 eV und einer Ladungsträgerdichte von 10^{15} bis 10^{17} cm^{-3} . Durch geeignete Dotiermittel kann die elektrische Leitfähigkeit entsprechend modifiziert werden. Sehr häufig werden zur n-Dotierung Aluminium (Al) oder Wasserstoff (H) verwendet, was die Leitfähigkeit des ZnO um mehrere Größenordnungen erhöht [55, 56]. Durch die Dotierung mit z. B. Stickstoff (N), Phosphor (P) oder Arsen (As) kann ein extrinsischer p-Halbleiter hergestellt werden [57]. Der Schmelzpunkt von ZnO liegt bei $1975 \text{ }^\circ\text{C}$.

ZnO wird hauptsächlich in der Farbindustrie als Pigment, der Medizintechnik als antiseptisches Biomaterial und in der Elektroindustrie als transparentes Halbleitermaterial oder Varistoren verwendet [53, 54].

3 Sinteranlagen und Presswerkzeuge

Zum Sintern der Pulver wurden die FAST-Anlagen¹, eine Heißpresse² und eine SPS-Anlage³ verwendet. Zwischen den beiden Anlagen FAST und SPS muss ein Unterschied hervorgehoben werden, der mit der Pulssequenz zusammenhängt. So wird bei der FAST-Anlage für die gesamte „an“ Dauer ein Puls gegeben. Bei der SPS-Anlage hingegen setzt sich die „an“ Dauer aus einzelnen Pulsen mit einer jeweiligen Dauer von 3,3 msec zusammen (Abbildung 2.4-1).

3.1 Temperaturmessung

Zur Messung der Temperatur wurden in den FAST-Anlagen sowie in der SPS-Anlage Thermoelemente oder Pyrometer verwendet. In der Heißpresse hingegen wurde die Temperatur lediglich mit einem Thermoelement gemessen. Die Messbereiche und der Typ der Temperaturmessgeräte sind in Tabelle 3.1-1 angegeben.

Anlage	Verwendeter Messbereich Thermoelement	Verwendeter Messbereich Pyrometer	Position der Temperaturmessung	Illustration in Abbildung 3.1-1
FAST	RT – 1100 °C* (Typ K)	450 °C – 2200 °C*	^x axial (z-Achse) und radial (x-y-Ebene)	(a) (1) und (2)
Heißpresse	RT – 1300 °C* (Typ S)	1100 °C – 2000 °C*	^x radial (x-y-Ebene)	(b) (2)
SPS	RT – 1000 °C* (Typ K)	600 °C – 2200 °C*	^x radial (x-y-Ebene)	(a) (2)

*Angaben des Herstellers; ^xStandardmodifikation

Tabelle 3.1-1 Spezifizierung der Temperaturmessgeräte in der FAST-Anlage, SPS-Anlage und Heißpresse, des jeweils verwendeten Messbereichs und der Position der Temperaturmessung (RT = Raumtemperatur)

Ein weiterer Unterschied bestand in der Position der Temperaturerfassung (Tabelle 3.1-1). So wurde mit dem Thermoelement und dem Pyrometer in der SPS-Anlage bzw. mit einem Thermoelement in der Heißpresse auf bzw. in der Matrizenwand radial (x-y-Ebene) gemessen (Abbildung 3.1-1). In der FAST-Anlage wurde mit dem Pyrometer auf dem Bohr-

¹ FCT HP D 25/1 (FCT / Deutschland)

² HPW 150/200-2200-100-LA (FCT / Deutschland)

³ Dr. Sinter SPS-825S (Sumitomo / Japan)

grund axial (z-Achse) und mit dem Thermoelement in einer Bohrung in der Matrizenwand radial (x-y-Ebene) gemessen (Abbildung 3.1-1).

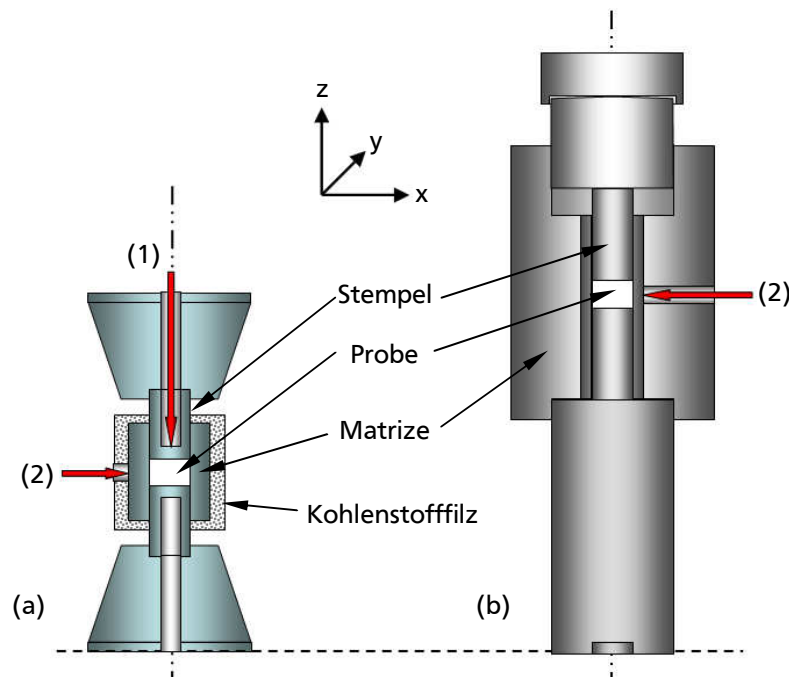


Abbildung 3.1-1 In den Abmessungen vergleichbare schematische Darstellung der Presswerkzeuge für (a) FAST und SPS, (b) HP und den Messpositionen des Pyrometers bei FAST (1), SPS (2) und des Thermoelements bei FAST bzw. SPSN und HP (2)

Der Abstand zwischen der Probe und dem Messpunkt der Temperatur war bei der FAST-Anlage und der Heißpresse für beide Messmethoden durch die in die Matrize und Stempel eingebrachten Bohrungen jeweils 5 mm.

In der SPS-Anlage war das Thermoelement ebenfalls durch eine Bohrung in der Matrize 5 mm von der Probe entfernt. Das Pyrometer hingegen wurde auf die Außenseite der Matrizenwand fokussiert und somit betrug der Abstand des Temperaturmesspunktes zum Pulver aufgrund der Wandstärke der Matrize 10 mm.

3.2 Dilatometrie

Zur Untersuchung des Verdichtungsverhaltens wurde bei der FAST- und SPS-Anlage das vom Hersteller angebrachte Dilatometer verwendet. Bei der Heißpresse wurde ein induktives Längenmesssystem⁴ verwendet.

Die Auflösung der entsprechenden Dilatometer war 10 μm bei der FAST-Anlage, 5 μm bei der Heißpresse und 1 μm bei der SPS-Anlage.

⁴ AMO GmbH, Nöfing, Österreich

3.3 Presswerkzeuge

Standardaufbau

Das hier verwendete FAST- bzw. SPS-Presswerkzeug unterscheidet sich von dem der Heißpresse lediglich in Werkzeuggeometrie und dem verwendeten Grafit (Abbildung 3.1-1, Tabelle 11.2-1). Die prinzipielle Arbeitsweise des Presswerkzeuges ist für alle Anlagen gleich. Aufgrund der Bauweise der SPS-Anlage war es möglich, das Presswerkzeug der FAST-Anlage zu verwenden. Ebenso wurden Versuche mit dem Presswerkzeug der FAST-Anlage in der HP unternommen.

Die Gemeinsamkeit aller Presswerkzeuge bestand darin, dass Stempel mit einem Durchmesser von 20 mm bei allen Experimenten verwendet wurden. Ebenso wurde in allen Presswerkzeugen eine ca. 0,38 mm dicke, komprimierbare Grafitfolie verwendet (Tabelle 11.2-1). Diese wurde zum Auskleiden der Matrize sowie zur Platzierung zwischen den Stempeln und dem Pulver verwendet. Die Grafitfolie dient zur erheblichen Reduzierung der Reibung zwischen den beweglichen Teilen des Presswerkzeuges und dazu, Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung zu minimieren [41, 58].

Da das Presswerkzeug der FAST-Anlage selbst als Heizelement dient, wurde dies in der Standardmodifikation mit einem etwa 10 mm dicken Kohlenstofffilz ummantelt, um die Wärmeabstrahlung zu verhindern oder diese zumindest so weit als möglich zu reduzieren und somit eine möglichst gute Temperaturhomogenität zu gewährleisten.

Ebenso wurden Versuche in einer zweiten baugleichen FAST-Anlage unternommen. Hier wurde die Temperatur mit einem Thermoelement in der Matrizenwand gemessen, was ohne die Isolierung mit Kohlenstofffilz durchgeführt wurde.

In der SPS-Anlage konnte während der Versuche kein Kohlenstofffilz verwendet werden, da die Temperatur an der Matrizenoberfläche gemessen wurde.

Modifikationen

Um verschiedene Phänomene in der FAST- bzw. SPS-Anlage untersuchen bzw. ausschließen zu können, wurden unterschiedliche Modifikationen an den Presswerkzeugen vorgenommen.

Modifikation 1: Um einen direkten Stromfluss durch die Probe zu unterbinden, wurden in dem Presswerkzeug der FAST-Anlage zwei Scheiben aus dicht gesintertem Al_2O_3 mit einer Höhe von 1 mm und einem Durchmesser von 20 mm verwendet (Abbildung 3.3-1). Diese Scheiben wurden auf beiden Seiten zwischen dem Pulver und den Grafitstempeln platziert.

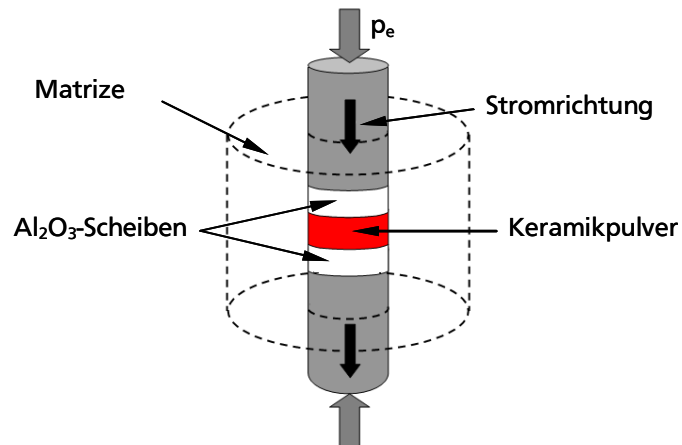


Abbildung 3.3-1 Elektrische Isolierung des Pulvers von den Stempeln unter Verwendung von Al_2O_3 -Scheiben

Modifikation 2: Eine weitere Modifikation des Presswerkzeuges bestand darin, dass die Stempel elektrisch von der Matrize isoliert sind. In dieser Modifikation ist ein Stromfluss lediglich durch die Stempel und das Pulver möglich. Hierfür wurde das Innere der Grafitmatrize mit einem Al_2O_3 -Filz anstatt mit der Grafitfolie ausgekleidet (Abbildung 3.3-2).

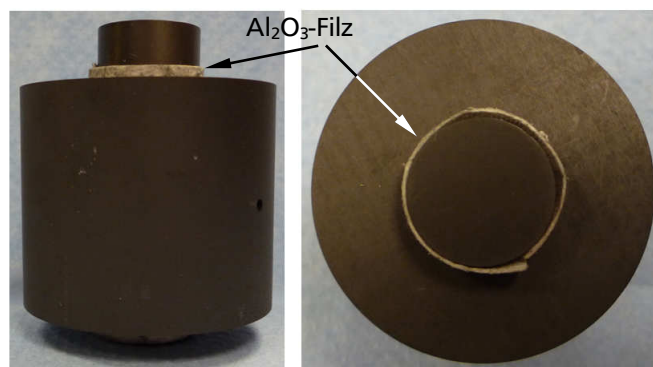


Abbildung 3.3-2 Elektrische Isolierung mittels Al_2O_3 -Filz der Stempel und des Pulvers der Matrize

4 Experimentelle Methoden

4.1 Charakterisierung der Pulver

4.1.1 Analyse der Partikel bzw. der Agglomeratgröße

Um einen Vergleich zwischen den gesinterten Proben bzw. deren Reproduzierbarkeit aus den einzelnen Sinterversuchen vornehmen zu können, wurde die Verteilung der Agglomeratgröße untersucht. Da das Pulver bei der Lasergranulometrie⁵ in einer Flüssigkeit sozusagen dispergiert ist, was einen Einfluss auf die Agglomerate haben könnte, wurde zusätzlich die Agglomeratgröße mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM) untersucht.

Lasergranulometrie

Die Bestimmung der Agglomeratgrößenverteilung wurde mithilfe der Lasergranulometrie durchgeführt. Mit einem Laser (Wellenlänge 635 nm) können über die Beugung des Lichtes an den Partikeln die Partikel- bzw. Agglomeratgrößen in einem Bereich von 0,3-300 μm gemessen werden.

Zu Beginn wurde eine Nullmessung mit entionisiertem Wasser durchgeführt. Anschließend wurde eine entsprechende Menge des jeweiligen Pulvers unter Rühren und Ultraschall in das Wasser (400 ml) gegeben, bis eine Absorption von 4 % erreicht war. Um eine Sedimentation des Pulvers zu verhindern, wurde das Wasser zwischen den drei Einzelmessungen ständig gerührt. Es wurden jeweils drei voneinander unabhängige Messungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Pulver erneut in das Messgerät eingebracht und es wurden jeweils drei Einzelmessungen unternommen.

Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM/HREM)

Zur Charakterisierung der Pulver und der Gefüge der gesinterten Proben wurden Aufnahmen mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops⁶ (HREM) aufgenommen.

Das jeweilige Keramikpulver wurde auf einem selbstklebenden elektrisch leitfähigen Kohlenstoffplättchen bedeckten Probenträger aufgebracht. Da keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Pulver und der gesinterten Proben gegeben war, wurden diese bei einer Stromstärke von 40 mA für 40 sec mit Gold/Palladium in einer Sputteranlage⁷ beschichtet.

⁵ Analysette 22 compact, Fritsch, Idar-Oberstein, Deutschland

⁶ XL 30 FEG, Philips Electronic Instruments, Eindhoven, Niederlande

⁷ Sputter Coater SCD050, Balzers

Bestimmung der Primärpartikelgröße bzw. der Agglomeratgröße

Zur Bestimmung der mittleren Primärpartikelgröße wurde das Programm Lince verwendet [59]. Lince arbeitet mit der Linienschnittmethode nach Heyn, die in der ASTM E 112-95 Norm erläutert ist [60, 61]. Hierbei wurden über das mittels HREM aufgenommene Pulver Linien gelegt, deren Start- und Endpunkt die Partikelgrenzen markierten. Anhand einer Skalierung kann anhand des Programms die Linienlänge in die Partikelgröße umgerechnet werden.

4.1.2 Stickstoffadsorption/BET-Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_m [m^2g^{-1}] von TO150 wurde die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) angewendet [62, 63]. Vorbereitend zur Stickstoffadsorptionsmessung⁸ wurden 1,729 g des Pulvers für 20 h bei 150 °C unter Vakuum ausgeheizt. Die Messung der vollständigen Isotherme fand bei einer Temperatur von -195,75 °C statt und umfasste 38 Adsorptions- und 38 Desorptionspunkte.

4.1.3 Röntgenbeugung (XRD)

Die Kristallitgröße des Pulvers TO150 wurde mit der Röntgenbeugung⁹ bestimmt. Zur Messung wurde die Transmissionsgeometrie mit Cu K_α -Strahlung und einem Ge (111) Monochromator verwendet.

$$G_{\text{Kristall}} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Gleichung 4.1-1}$$

Hierbei sind G_{Kristall} die Kristallitgröße, k die Scherrer-Konstante, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, β die Halbwertsbreite des Reflexes und θ der Beugungswinkel.

⁸ Physisorption Autosorb 3B, Quantachrome GmbH, Odelzhausen, Deutschland

⁹ STOE Stadi-P Diffraktometer

4.2 Kalibrierungen

4.2.1 Temperaturkorrektur der Längenänderung

Um die temperaturbedingten Längenänderungen der Stempel, des Presswerkzeugs und der Probe in den Sinteranlagen (FAST, HP, SPS) korrigieren zu können, wurden Nullmessungen vorgenommen. Hierzu wurde eine dicht gesinterte Probe aus dem jeweiligen Material hergestellt. Bei allen hier verwendeten Materialien wurde jeweils das Pulver mit dem kleinsten Primärpartikel verwendet, um einen Dummy mit gleicher Masse wie die Pulvereinwaage der Proben herzustellen. Um die Nullkurve aufzunehmen, wurde der Dummy in das Presswerkzeug eingebaut und es wurden die entsprechenden Temperatur- und Lastprogramme, die auch bei den Sinterexperimenten verwendet wurden, gefahren. Bei der Auswertung der Daten wurde die Nullkurve von der Messkurve subtrahiert, um die wirkliche Dehnung zu erhalten.

4.2.2 Kalibrierung der Last bzw. des Drucks

Um die Last bzw. den Druck in der Heißpresse zu kalibrieren, wurde eine externe Kraftmessdose¹⁰ zwischen den Hubkolben platziert. Die Last wurde in 1 kN-Schritten erhöht und wieder verringert und die Werte der Kraftmessdose wurden mit denen der Heißpresse verglichen.

Die Last in der FAST-Anlage wurde nicht durch eine Kraftmessdose kalibriert, sondern es wurde auf die Wartungsprotokolle zurückgegriffen.

In der SPS-Anlage war es weder möglich, die Last der Anlage mit einer externen Kraftmessdose zu bestimmen, noch, ein Wartungsprotokoll einzusehen.

4.2.3 Kalibrierung der Temperatur

Zur Kalibrierung der Temperaturmessung in FAST und HP wurde Kupferpulver (Cu) und Aluminium (Al) verwendet. Die Menge an beigemischtem Cu-Pulver bzw. die Platzierung der Al-Stücke wurde so gewählt, dass Perkolation durch das Pulver während des FAST-Prozesses ausgeschlossen werden konnte. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Abweichungen der tatsächlichen von der gemessenen Temperatur in den Bereichen von 500-800 °C und 1000-1300 °C vergleichbar sind, müssen beide Temperaturbereiche untersucht werden.

¹⁰ Typ Z 342 10 kN, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Deutschland

Kalibrierung: 500-800 °C

Zur Kalibrierung des Temperaturbereiches 500°C-800°C wurden Al-Stücke mit einer Reinheit von 99,5 % verwendet. Hierzu wurde ein Al-Stück in einem Al₂O₃-Tiegel in das Presswerkzeug der Heißpresse eingebaut und lastfrei aufgeschmolzen ($T_s = 660\text{ °C}$ [64]). Zur Kalibrierung der FAST-Anlage wurde ein Al-Stück in Al₂O₃ (TMDAR) eingebettet und aufgeschmolzen, bei einem Minimaldruck von 15 MPa. Die einzustellende Temperatur wurde in jedem weiteren Versuch in 5 K-Schritten (mit 10 Kmin^{-1}) erhöht. Die Starttemperatur lag 15 K unterhalb und die Endtemperatur 15 K oberhalb des Schmelzpunktes von Al.

Kalibrierung: 1000-1300 °C

Um den Temperaturbereich von 1000 °C-1300 °C zu kalibrieren, wurde 1 Gew % Kupferpulver¹¹ in Al₂O₃ (TMDAR) in einer Glovebox unter Argonatmosphäre gemischt und in eine gasdichte Glasflasche abgefüllt. Der Deckel der Glasflasche wurde zusätzlich mit abdichtendem Klebeband versiegelt. Anschließend wurde das Gemisch aus TMDAR und Cu für 1 h auf einer Rollbank homogenisiert. Nach dem Homogenisieren wurden 7,5 g des Pulvergemisches in der Glovebox in das jeweilige Presswerkzeug eingefüllt. Das Presswerkzeug (inklusive Pulver) wurde bis zum Einbau in die entsprechende Anlage in einem gasdichten Behälter aufbewahrt, der ebenfalls mit einem abdichtenden Klebeband versiegelt wurde. Abschließend wurde das Pulvergemisch unter einem Druck von 50 MPa mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} aufgeheizt. Zuerst wurde mit einer Temperatur, die 20 K unterhalb des Schmelzpunktes T_s von Cu ($T_s = 1084\text{ °C}$ [65]) liegt, begonnen und in 5 K-Schritten bis auf eine Temperatur von 30 K oberhalb des Schmelzpunktes von Cu erhöht. Nach Auffinden der an der jeweiligen Anlage einzustellenden Temperatur, bei der das Cu zu schmelzen begann, wurde die Haltezeit bestimmt, die nötig ist, um eine homogene Temperaturverteilung zu erhalten. Hierzu wurde mit einer Haltezeit von 1 sec begonnen. Diese wurde bei jedem weiteren Kalibrierungsexperiment jeweils um 10 sec bis zu einer maximalen Haltezeit von 100 sec erhöht. Anschließend wurden die Proben mittig aufgetrennt und mit einem Lichtmikroskop¹² untersucht.

¹¹ Copper powder, Produkt:41205, Alfa Aesar, 99 %

¹² DMLM, Leica Microsystems Wetzlar GmbH, Deutschland

4.3 Sintern

4.3.1 Einstellung der Atmosphäre

Zu Beginn des Sinterexperiments wurde die Vakuumkammer auf 0,4 mbar Gasdruck evakuiert und anschließend mit Stickstoff (N_2) geflutet. Der Evakuierungs- und Flutungsvorgang wurde dreimal wiederholt.

In der SPS-Anlage wurde ein Vakuum von 0,04-0,1 mbar erzeugt, welches während der gesamten Versuchsdauer konstant gehalten wurde. Ein Fluten der Kammer mit einem Inertgas war nicht möglich.

4.3.2 Last-/Druckprogramm

Zu Beginn aller Versuche wurde ein uniaxialer Vordruck von 50 MPa aufgebracht und über eine Dauer von 3 min gehalten.

Anschließend wurde in der FAST- und SPS-Anlage die entsprechende Last für den im Experiment erforderlichen Druck über eine Dauer von 3 min eingestellt und die Aufheizphase gestartet.

Bei der Heißpresse wurde der Druck nach dem Vorpressen vollständig von der Probe genommen und anschließend der während des Sinterns erforderliche Druck aufgebracht. Dies geschah aufgrund der ermittelten Differenz aus der Lastkalibrierung (Abschnitt 4.2.2). Die einzustellende Last für das Sinterexperiment konnte nur entsprechend aufgebracht werden, wenn zuvor komplett entlastet und anschließend wieder neu belastet wurde.

Die Last bzw. der Druck wurde während des gesamten Experiments konstant gehalten. In der Abkühlphase wurde der aufgebrachte Druck ab einer Temperatur, die 150 K unterhalb der maximalen Sintertemperatur lag, auf 15 MPa reduziert. Nach dem Abkühlen der Anlage auf Raumtemperatur wurde vollständig entlastet.

Die Regelung des Druckes in der FAST-Anlage erfolgte automatisch, wohingegen in der Heißpresse und der SPS-Anlage die Last manuell eingestellt und korrigiert wurde.

4.3.3 Temperaturprogramm

1. Heizphase:

Vorab ist anzumerken, dass bei allen folgenden Sinterexperimenten mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} aufgeheizt wurde, wenn die Heizrate nicht explizit angegeben ist.

i. FAST-Anlage:

In der FAST-Anlage war es mit dem Pyrometer erst ab einer Temperatur von 450 °C möglich, die Temperatur zu messen. Eine Steuerung der Aufheizrate von Raumtemperatur (RT) bis auf 450 °C erfolgte über eine Zeitvorgabe von 3 Minuten bei einer Limitierung der maximalen Energie auf 35 %. Dies führte zu einer Überhitzung von 110-130 °C. Ab 450 °C wurde mit Heizraten von 10-150 Kmin⁻¹ die Temperatur bis auf die entsprechende maximale Temperatur (T_{\max}) aufgeheizt. Als Pulssequenz wurde 25 msec : 5 msec (an : aus) gewählt [24, 25]. Bei den Versuchen war die Stromstärke mit 15,7 kA konstant und lediglich die Spannung wurde entsprechend der notwendigen Heizleistung bis auf maximal 5 V erhöht.

Zur Vermeidung bzw. der Analyse der Auswirkungen einer Überhitzung wurden Versuche an einer weiteren FAST-Anlage¹³ unternommen. Die Temperatur wurde in der Seitenwand der Matrize mit einem Thermoelement (Typ K) gemessen und anfänglich wurde die Heizrate von RT-450 °C manuell geregelt und anschließend bis 1100 °C von der FAST-Anlage gesteuert.

ii. Heißpresse:

Die Temperatur und die Heizrate, die bei allen Sinterexperimenten 10 Kmin⁻¹ betrug, wurde in der Heißpresse von RT-1400 °C mit einem Thermoelement (Typ S) erfasst und gesteuert.

iii. SPS-Anlage

In der SPS-Anlage war es möglich, mit dem Thermoelement von RT-1000 °C (Typ K) eine definierte Heizrate von 10 Kmin⁻¹ vorzugeben. Bei Versuchen mit einer maximalen Temperatur > 1000 °C wurde die Temperatur sowie die Heizrate mit dem Pyrometer gemessen bzw. kontrolliert. Hierbei heizte die SPS-Anlage das Presswerkzeug mit maximaler Leistung bis auf 600 °C auf, um von da an kontrolliert mit 10 Kmin⁻¹ bis auf die Endtemperatur aufzuheizen. Die Überhitzung betrug laut Messung an der Außenwand der Matrize bis zu 80 °C.

In der SPS-Anlage konnte nur eine bestimmte Zeitspanne von Puls an zu Puls aus vorgegeben werden (Abschnitt 2.4.1). Somit wurde eine Pulssequenz von 8 : 2 (an : aus) gewählt, was 26,9 ms : 6,6 ms entspricht [22]. Zum Einbringen der benötigten Heizleistung wurden Stromstärke und Spannung von der Anlage gesteuert.

¹³ IKTS, Dresden, (FCT HP D 25/1, FCT Systeme, Deutschland)

2. Haltezeiten:

Nach Erreichen von T_{\max} bei FAST bzw. SPS wurde die Temperatur für mindestens 60 sec und 90 s bei HP bis hin zu maximal 2 Stunden gehalten.

3. Abkühlen

Am Ende der Haltezeit wurde in allen Anlagen mit 10 Kmin^{-1} bis auf 150 K unterhalb von T_{\max} abgekühlt und danach die Heizung ausgeschaltet.

4.3.4 Vorbereitung des Pulvers und der Presswerkzeuge

Bevor die Pulver in die Matrize des Presswerkzeugs eingefüllt wurden, wurden diese mit einem Sieb der Maschenweite $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ gesiebt. Ebenso wurde das Pulver, ohne dass es gesiebt wurde, in das Presswerkzeug eingefüllt. Nach dem Einfüllen der entsprechenden Pulvermenge wurden die Stempel zu einer Vorkompaktierung von Hand zusammengedrückt. Anschließend wurde das Presswerkzeug eingebaut und uniaxial ein Vordruck von 50 MPa aufgebracht (Abschnitt 4.3.2).

Aufgrund der frei beweglichen Matrize des Presswerkzeuges entlang der z-Achse (Abbildung 3.1-1 (a)) der Fast- und SPS-Anlage war es notwendig, eine Justierung vorzunehmen, um einen reproduzierbaren Aufbau zu erhalten. Hierzu wurde der Vordruck aufgebracht und dann wieder entlastet. Mit einer einstellbaren Schablone wurde die Matrize so positioniert, dass die Stempel auf beiden Seiten mit der gleichen Länge aus der Matrize heraus ragten. Danach wurde die Matrize mit dem Kohlenstofffilz ummantelt und in die Anlage eingebaut. Erneut wurde der Vordruck aufgebracht, um zu überprüfen, ob sich die Matrize in Richtung der z-Achse verschoben hatte, und gegebenenfalls nachjustiert. Anschließend wurde der Vakuumkessel geschlossen und das Sinterexperiment gestartet.

Durch den Aufbau des Presswerkzeuges der Heißpresse war eine Justierung der Matrize nicht notwendig (Abbildung 3.1-1 (b)).

4.4 Probencharakterisierung

4.4.1 Präparation zur Charakterisierung des Gefüges

Zur Charakterisierung des Gefüges wurde aus den gesinterten Formkörpern auf der zu analysierenden Seite mittig ein Schnitt mit einer Diamanttrennscheibe gesetzt und anschließend ein Stäbchen von 3 mm Dicke herausgetrennt (Abbildung 4.4-1).

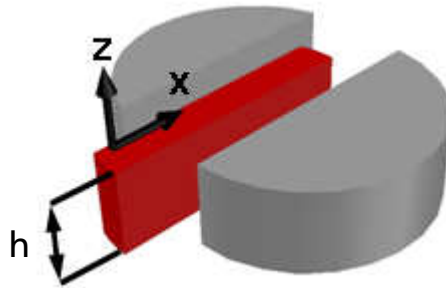


Abbildung 4.4-1 Darstellung der Herstellung eines Probenstäbchens zur Korngrößenbestimmung

Anschließend wurden die Proben mit Diamantpaste¹⁴ (bis $0,25\ \mu\text{m}$) und Masterpolish¹⁵ poliert.

Um die Korngrenzen kenntlich zu machen, wurden die Probenstäbchen thermisch geätzt [66]. Diese wurden in einem konventionellen Sinterofen¹⁶ unter Luft mit einer Heizrate von $10\ \text{Kmin}^{-1}$ auf eine Temperatur, welche 50 K (für Al_2O_3 und 8YSZ) bzw. 75 K (für ZnO) unterhalb der entsprechenden maximalen Sintertemperatur lag, aufgeheizt und für 20 min bzw. 25 min gehalten. Anschließend wurden die Proben für das HREM präpariert (siehe Abschnitt 4.1.1.2). Abschließend wurde Silberleitpaste verwendet, die an der Luft getrocknet wurde, um den elektrischen Kontakt zwischen der zu analysierenden Oberfläche und dem Probenhalter zu gewährleisten.

4.4.2 Bestimmung der Dichten und des Verdichtungsverhaltens

Zur Bestimmung der finalen Dichten wurde die Methode nach Archimedes¹⁷ verwendet, die in der ASTM C 20-92 Norm [67] vereinheitlicht wurde. Zur Berechnung der Verdichtungskurven wurde Gleichung 4.4-1 angewendet [1]. Hierbei sind ρ die momentane relative Dichte, ρ_0 die relative Gründichte und ε_z die wahre Dehnung in Richtung des auf-

¹⁴ Struers DP-Paste, Willich, Deutschland

¹⁵ BUEHLER, Kaiserslautern, Deutschland

¹⁶ Nabertherm, Flörsheim am Main, Deutschland

¹⁷ Sartorius Basic, IDK 01-0D, Göttingen, Deutschland

gebrachten Drucks, mit h der augenblicklichen Probenhöhe und h_0 der anfänglichen Probenhöhe.

$$\rho = \rho_0 \exp(-\varepsilon_z) \quad \text{mit} \quad \varepsilon_z = \ln\left(\frac{h}{h_0}\right) \quad \text{Gleichung 4.4-1}$$

Die Gründichte wurde aus dem zurückgelegten Weg und der finalen Probenhöhe, die mit einer Bügelmessschraube¹⁸ (Messgenauigkeit $\pm 1 \mu\text{m}$) gemessen wurde, bestimmt. Zur Absicherung dieser Berechnungen wurden die hier verwendeten Pulver lediglich in den Anlagen gepresst und die Gründichte geometrisch bestimmt.

4.4.3 Korngröße und Streckungsgrad

Zur Bestimmung der mittleren Korngröße wurde ebenfalls das Programm Lince verwendet [59]. Die Korngröße wurde mit der Linienschnittmethode, die in ASTM E 112-95 Norm [61] erläutert ist, bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.1; Bestimmung der Primärpartikelgröße bzw. der Agglomeratgröße). Da die mittlere Linienlänge zu einer Unterschätzung der tatsächlichen mittleren Korngröße führt, wird ein Umrechnungsfaktor von 1,56 bei polierten Oberflächen angenommen.

Auf dem polierten und thermisch geätzten Probenstäbchen wurden vier repräsentative Bereiche gewählt, in denen die mittlere positionsabhängige Korngröße bestimmt wurde (Abbildung 4.4-2). Anschließend wurde überprüft, ob es einen ortsabhängigen Gradienten in der Korngröße gibt. Zeigte sich kein Gradient, wurde die mittlere Korngröße der gesamten Probe aus allen vier gemessenen Bereichen berechnet.

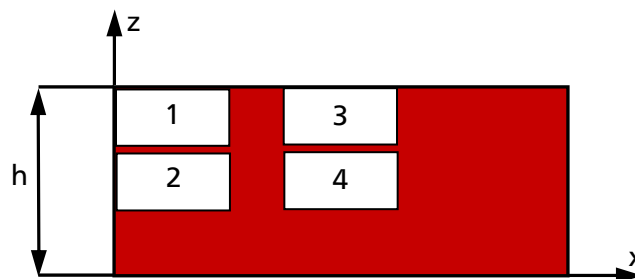


Abbildung 4.4-2 Darstellung der untersuchten Bereiche auf der Probe zur Bestimmung der positionsabhängigen und mittleren Korngröße der gesinterten Proben

Zur Bestimmung der positionsabhängigen Korngröße wurden mindestens 400 Körner pro Position und somit für die mittlere Korngröße mindestens 1600 Körner vermessen.

¹⁸ Mitutoyo 293-805, Japan (Messgenauigkeit $\pm 1 \mu\text{m}$)

Ebenso wurden die Körner auf deren Streckungsgrad S_g (Gleichung 4.4-2) hin untersucht. Hierfür wurden die richtungsabhängigen Korngrößen (G_x und G_z) mit fünf Linien gleicher Länge in z-Richtung und anschließend in x-Richtung ebenfalls mit der Linienschnittmethode vermessen. Es wurden in jede Richtung mindestens 200 Körner gemessen.

$$S_g = \frac{G_x}{G_z} \quad \text{Gleichung 4.4-2}$$

4.4.4 Porenanalyse und lokale Dichte

Zur Analyse der lokalen Dichte, des Streckungsgrades und der Orientierung der Poren in den gesinterten Proben wurde das Programm Image J [68] angewendet. Hierbei wurden die mittels des HREM aufgenommenen Gefügebilder analysiert.

Die Bilder wurden mithilfe der Software so weit bearbeitet, dass die Poren eindeutig identifiziert werden konnten und anschließend eine Binarisierung möglich war. Abschließend wurden die Poren durch Ellipsen mit gleicher Fläche adaptiert (Abbildung 4.4-3). Es ist anzumerken, dass die Poren, die am Rand der Aufnahme lagen und von diesem abgeschnitten wurden, nicht in die Analyse mit einbezogen wurden.

Jede Pore ist durch ihre Haupt- (a) und Nebenachse (b) sowie die Orientierung mit dem Winkel θ definiert.

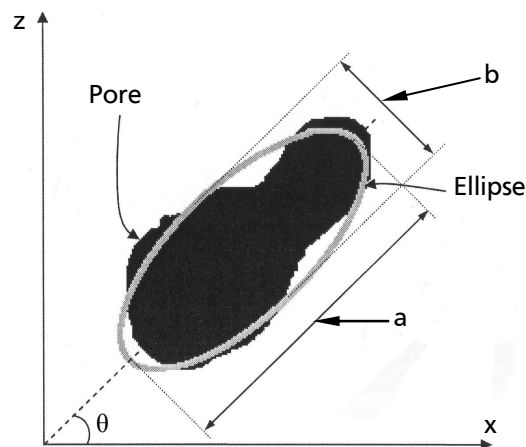


Abbildung 4.4-3 Darstellung der Adaption der Pore durch eine Ellipse [69]

Der Winkel θ beschreibt die Lage der Pore parallel zu der aufgetragenen Lastrichtung (z-Achse). Somit liegt die Pore bei einem Winkel $\theta = 90^\circ$ senkrecht zur Lastrichtung.

Der Streckungsgrad S_g der Pore definiert sich aus dem Quotienten der Hauptachse a und der Nebenachse b (Gleichung 4.4-3).

$$S_g = \frac{a}{b}$$

Gleichung 4.4-3

Es wurden alle Bereiche der Probe separat analysiert (siehe Abschnitt 4.4.3) und des Weiteren eine Gesamtverteilung über alle untersuchten Positionen erstellt. Dazu wurden mindestens 250 Poren pro Position verwendet.

Die Bestimmung der lokalen Dichte wurde ebenfalls mit Image J durchgeführt. Hierbei wurde die Gesamtfläche der Poren der binarisierten Gefügebilder einer Messposition summiert und es wurden die Messpositionen untereinander verglichen (Abbildung 4.4-2) [69].

4.4.5 Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie)

Die Porengrößenverteilung wurde mit einem Quecksilberdruckporosimeter¹⁹ nach ASTM D 4284 bestimmt [70]. Die Technik der Hg-Porosimetrie beruht auf dem Anstieg einer nicht benetzenden Flüssigkeit in einer Kapillare. Das hier verwendete Quecksilber (Hg) wird durch einen extern aufgetragenen Druck in die Kapillare hineingedrückt. Über den aufgetragenen Druck kann der Porenradius direkt über die Washburn-Gleichung bestimmt werden (Gleichung 4.4-4).

$$r = -2 \cdot \frac{\gamma_{LV} \cdot \cos \theta_{Hg}}{p}$$

Gleichung 4.4-4

Hierbei ist r der Kapillarradius bzw. der Porenradius, p der extern aufgetragene Druck, γ_{LV} die Oberflächenspannung der Grenzfläche flüssig/gasförmig und θ_{Hg} der Kontaktwinkel zwischen dem flüssigen Quecksilber und Festkörper. In den hier durchgeführten Experimenten wurden die Werte für $\gamma_{LV} = 0,485 \text{ N/m}$ und $\theta_{Hg} = 130^\circ$ angewendet [71, 72].

Anhand dieser Methode können Poren mit einem Durchmesser von ca. 5 nm (Mesoporen 2-50 nm) bis zu 200 μm (Makroporen > 50 nm) gemessen werden (Bezeichnung nach IUPAC [73]). Jedoch gibt es bei dieser Messmethode zwei zu beachtende Faktoren. Der erste Faktor hängt mit der Dichte der zu messenden Proben zusammen, die eine offene Porosität ($\rho_{rel} < 92 \%$) aufweisen müssen. Der zweite Faktor ist die Annahme, dass die Poren durch Kanäle mit konstantem Durchmesser verbunden sind. In der Realität weisen die Poren eher ein flaschenhalsförmiges Aussehen auf. Aufgrund dieser Abweichung von der Idealform werden vielmehr die Halsgrößen und nicht die wirklichen Porenradien mittels Gleichung 4.4-4 bestimmt.

¹⁹ Pore Sizer 9320, Micromeritics Corporation, Norcross, GA, USA

Die Porengrößenverteilung wurde hier für Proben mit relativen Dichten von $\rho_{rel} = 55 \%$ und $\rho_{rel} = 60 \%$ gemessen.

Vorbereitend wurden die Proben (Tabelle 4.4-1) und das Penetrometer bei 110 °C für mindestens 24 h im Trockenofen ausgeheizt, um den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Messung zu verringern [71, 72]. Anschließend wurden ca. 0,45 g der Probe im Penetrometer platziert, in die Apparatur eingebaut, evakuiert und abschließend mit Hg gefüllt. Der externe Druck wurde von $7,4 \times 10^{-3}$ - $2,06 \times 10^2$ MPa schrittweise erhöht. Nach Erreichen des gewünschten Druckes wurde dieser zur Einstellung eines Gleichgewichts für 10 sec gehalten und das in die Poren der Probe hineingedrückte Hg-Volumen gemessen.

Probe	Methode	Sinterparameter	Relative Dichte
			ρ_{rel}
AL-09	HP	750 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 10 s	0,55
Al-13	HP	950 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 10 s	0,60
Al-12	FAST	750 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 10 s	0,55
Al-14	FAST	925 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 10 s	0,60

Tabelle 4.4-1 Al₂O₃-Proben für die Hg-Posimetrie, die mittels FAST und HP hergestellt wurden

4.4.6 Laserflash

Durch die Laserflashmethode²⁰ sollte nach ASTM E 1461-07 Norm [74] die Temperaturleitfähigkeit von FAST und HP gesinterten Al₂O₃-Festkörpern mit Dichten von 55-65 % bestimmt werden (Tabelle 4.4-2).

Zur Probenherstellung wurden von den gesinterten Formkörpern jeweils Scheiben mit einer Dicke von 1,5 mm abgetrennt. Diese Scheibe wurde anschließend planparallel auf 0,5 mm geschliffen. Abschließend wurde aus der Scheibe der endgültige Probenkörper mit einem Durchmesser von 10 mm ausgebohrt.

Die zu untersuchenden Proben wurden auf der Vorder- und Rückseite mit einer Grafit-schicht versehen. Bei Raumtemperatur wurde die Probenvorderseite mit einem Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$) für eine Pulslänge von 0,2 ms bestrahlt. Die probenrückseitige Temperaturerhöhung wird als Funktion der Zeit mit einem infrarotempfindlichen MCT-Detektor aufgezeichnet.

²⁰ ZAE Bayern, Würzburg, Deutschland

Bei Keramiken im initialen Sinterstadium kann somit auf die gesamte Kontaktfläche der Hälse geschlossen werden [1, 75, 76].

Probe	Methode	Sinterparameter	Relative Dichte
			ρ_{rel}
AL-11	FAST	750 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 90 s	0,55
Al-16	HP	750 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 90 s	0,55
Al-18	HP	1000 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 90 s	0,60
Al-19	FAST	925 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 90 s	0,57
Al-20	HP	1050 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 90 s	0,65
AL-21	FAST	1025 °C / 10 Kmin ⁻¹ / 50 MPa / 90 sec	0,65

Tabelle 4.4-2 Al₂O₃-Proben für die Laserflashmethode

4.4.7 Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul)

Der E-Modul wurde nach DIN 843-2 [77] mit dem Ultraschallverfahren²¹ an FAST, SPS und HP gesinterten ZnO-Proben bestimmt. Zur Probenpräparation wurden die Ober- und Unterseite des Formkörpers nach dem Sintern abgeschliffen, um die Rauigkeit und die anhaftenden Reste der Grafitfolie zu entfernen. Aus den gemessenen Schallgeschwindigkeiten im Material kann nach Gleichung 4.4.-5 der E-Modul E berechnet werden.

$$E = \rho \frac{3v_l^2 v_t^2 - 4v_t^4}{v_l^2 - v_t^2} \quad \text{Gleichung 4.4-5}$$

Hierbei ist ρ die Dichte der Probe, v_l die Geschwindigkeit der Longitudinalwelle und v_t die Geschwindigkeit der Transversalwelle.

4.4.8 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Die SIMS²² ist eine nicht zerstörungsfreie Methode zur Analyse von Festkörpern. Dabei können Massenspektren, Konzentrationstiefenprofile sowie zwei- und dreidimensionale Elementverteilungen aufgenommen werden.

Die SIMS wurde genutzt, um ein Tiefenprofil des Kohlenstoffs in 8YSZ-Proben aufzunehmen, der während des Sinterprozesses aus der Matrizie in die Probe diffundieren kann.

²¹ Krautkramer USLT 2000, Deutschland

²² CAMECA ims5f, Paris, Frankreich

Vorbereitend wurden die Proben abgeschliffen, um sicherzustellen, dass die Probenoberflächen keine Unebenheiten aufweisen. Vor und nach dem Schleifen wurde die Höhe der FAST-, SPS- und der HP-Probe mit einer Bügelmessschraube¹⁸ vermessen. Anschließend wurde ein mit Gold beschichteter rechteckiger Bereich $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ mit einem Sauerstoffprimärionenstrahl abgerastert und die Anzahl der detektierten Kohlenstoffsekundärionen als Funktion der Zeit aufgenommen. Durch das Sputtern wurde solange Probenmaterial abgetragen, bis sich ein konstantes Kohlenstoffsignal einstellte. Aus der Sputterzeit und der gemessenen Krattiefe wurde das Tiefenprofil erstellt. Weiterhin wurde die Messung an drei Positionen der Probe aufgenommen, um ein positionsabhängiges Diffusionsverhalten des Kohlenstoffs zu erhalten (Abbildung 4.4-4).

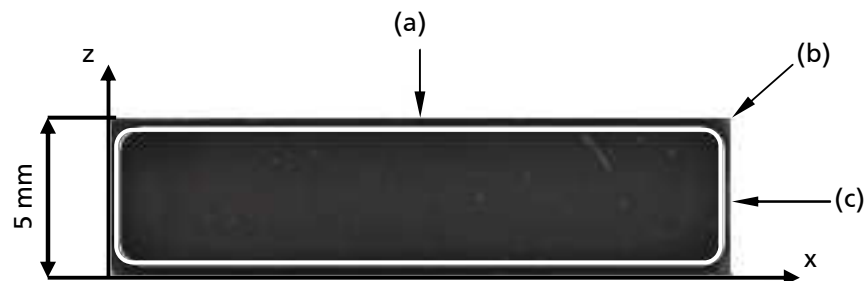


Abbildung 4.4-4 Messpositionen der SIMS auf der Probe von FAST und HP gesintertem TO150 und schematische Darstellung der Sputtertiefe (weiße Linie) mit konstantem Kohlenstoffsignal

4.4.9 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Methode wurde hier verwendet, um die Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur an den Korngrenzen von ZnO-Proben zu bestimmen [78].

Hier wurde untersucht, ob es abhängig von der Sintermethode Unterschiede in den Bindungsenergien sowie merkliche Verbindungen aus Zink mit Kohlenstoff geben könnte. Die Proben wurden in das DAISY-Mat²³ eingeschleust und unter Vakuum (8×10^{-7} mbar) gebrochen. Zur Messung wurde Aluminium $K\alpha$ -Strahlung (1468,6 eV) verwendet. Zu Beginn wurde ein Übersichtsspektrum aller Emissionslinien und anschließend ein Detailspektrum der Emissionslinien Zn2p, O1s, C1s sowie des Valenzbandmaximums aufgenommen.

²³ Darmstädter Integriertes System für Materialforschung, TU-Darmstadt, Deutschland

4.4.10 Untersuchung der elektrischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften kann hier prinzipiell in zwei Bereiche eingeteilt werden.

1. In-situ-Messungen
2. Messung der gesinterten Proben

1. In-situ-Messungen

Zur Messung der sich während des Sinterns ändernden elektrischen Leitfähigkeit des ZnO-Pulvers wird nach der 2-Punktmethode gemessen. Hierzu wurden Löcher in die Seite und den Boden der Stempel gebohrt, um den mit Al_2O_3 -Röhrchen (elektrische Isolierung) ummantelten Messdraht²⁴ im Pulver positionieren zu können (Abbildung 4.4-5 (a)). Die Innenseite der Stempel wurde mit Al_2O_3 -Filz ausgekleidet, um einen direkten Kontakt der Drähte mit dem Grafit des Presswerkzeuges zu vermeiden (Abbildung 4.4-5 (b)).

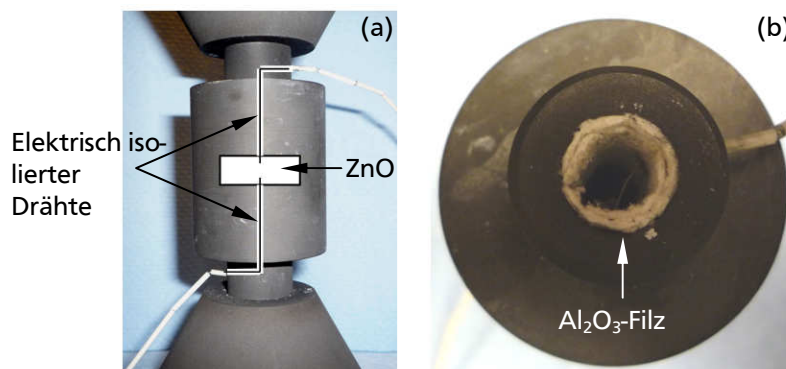


Abbildung 4.4-5 Modifikation des FAST-Presswerkzeuges zur In-situ-Messung der Widerstandsänderung während des Sinterns von NA90 in der SPS-Anlage

Um eine möglichst gute Kontaktierung zu erreichen, wurden die nicht isolierten Enden der Drähte in das vorgepresste Pulver gesteckt und mit einer Hydraulikpresse mit 5 kN vorverdichtet. Zur Vermeidung einer direkten Kontaktierung der Messdrähte, die sich aufgrund der Schrumpfung der Probe einander annähern, wurden diese 0,5-0,75 mm tief in das Pulver gesteckt. Anschließend wurde das Presswerkzeug in die SPS-Anlage eingebaut und ein Druck von 50 MPa aufgebracht und das Experiment gestartet. Der Widerstand²⁵ (Mittelwert von 100 Einzelmessungen) wurde alle 10 K bestimmt.

²⁴ EX-C-010, OMEGA Engineering Inc. USA

²⁵ Agilent Technologies Inc., 34970A Data Acquisition/Switch Unit, Santa Clara, USA

2. Messung der gesinterten Proben

Die 4-Punkt-Methode wurde genutzt, um die elektrische Leitfähigkeit von 8YSZ- und der ZnO-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen (Abbildung 4.4-6).

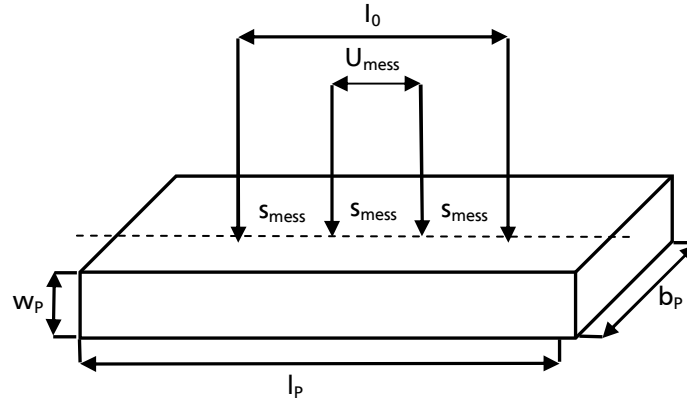


Abbildung 4.4-6 Schematische Darstellung der 4-Punkt-Leitfähigkeits-Messanordnung

Durch Trennung der Stromversorgung und der Spannungsmessung ergibt sich eine Vierleiter-Anordnung, die es ermöglicht, bei einem konstant eingepprägten Stromfluss den Spannungsabfall stromlos und damit „praktisch“ unabhängig von Kontakt- und Leitungswiderständen zu messen [36, 79]. In die Berechnung des spezifischen Widerstandes fließt die Messgeometrie mit der Probenbreite b_p , der Probendicke w_p , der Probenlänge l_p und der Abstand der Messspitze s_{Mess} ein. Wenn weiterhin die Bedingungen $l_p > b_p$ und $w_p < b_p$ gelten, kann der spezifische Widerstand der Probe ρ_{el} nach Gleichung 4.4-6 berechnet werden.

$$\rho_{el} = \frac{\pi \cdot w_p}{\ln \left[2 \cdot \cosh \left(\frac{\pi}{b_p} \cdot s_{Mess} \right) \right]} \cdot \frac{U_{Mess}}{I_0} \quad \text{Gleichung 4.4-6}$$

Hierbei sind U_{Mess} die gemessene Spannung, die zwischen den Kontakten abfällt, und I_0 die konstant aufgebrachte Stromstärke.

Im Falle von $s_{Mess} < b_p$ wird der Kosinus Hyperbolicus $\cosh = 1$ und der spezifische Widerstand kann nach Gleichung 4.4-7 bestimmt werden.

$$\rho = \frac{\pi \cdot w_p}{\ln 2} \cdot \frac{U_{mess}}{I_0} \quad \text{Gleichung 4.4-7}$$

Bei allen Messungen wurde vorausgesetzt, dass die kugelförmigen Kontakte als Punktkontakte angenommen werden können.

Vor Beginn der Messung wurden die Proben von Hand mit Schleifpapier²⁶ geschliffen, um Reste der Grafitfolie von der Oberfläche zu entfernen. Der Schleifstaub wurde anschließend im Ultraschallbad in Ethanol entfernt.

Zur Bestimmung der Änderung des spezifischen Widerstandes wurde die Messanordnung in einem Rohrofen²⁷ platziert. Im Inneren des Rohrofens wurden Platin als Material für die Kontakte sowie Drähte verwendet. Die Platindrähte (\varnothing 0,4 mm) wurden durch Al_2O_3 -Röhrchen elektrisch voneinander isoliert. Um eine möglichst gute Kontaktierung der Probe zu gewährleisten, wurde mit zwei Al_2O_3 -Gewichten, die jeweils zwei Kontakte mit 80 g auf die Probe drückten, beschwert. Weiterhin waren die Gewichte mit Einfräsungen versehen, die als Fixierungen eine Veränderung der Kontaktabstände von 1,63 mm verhindern sollten.

Die Proben wurden unter Vakuum ($2,5 \times 10^{-3}$ mbar) mit 10 Kmin^{-1} aufgeheizt. Die maximale Temperatur wurde für 15 min gehalten und anschließend der Rohrofen mit 10 Kmin^{-1} abgekühlt. Durch eine Stromquelle²⁸ wurde eine konstante Stromstärke von $I_0 = 1 \mu\text{A}$ aufgebracht und die abfallende Spannung mit einem Voltmeter²⁹ während des Aufheizens und des Abkühlens gemessen.

²⁶ Silicon Carbide Paper, FEPA P#320, Struers, Willich, Deutschland

²⁷ LOBA 1400, HTM Reetz GmbH, Berlin, Deutschland

²⁸ NAW, TU-Darmstadt, Deutschland

²⁹ 6517 Electrometer, Keithley Instruments Inc., Ohio, USA

5 Ergebnisse

Der Ergebnisteil dieser Arbeit gliedert sich in zwei Hauptabschnitte. Im ersten Teil wird auf die Ergebnisse der Last- und Temperaturkalibrierung eingegangen. Der zweite Abschnitt stellt die Ergebnisse der Experimente der hier verwendeten Materialien dar.

5.1 Kalibrierung

5.1.1 Kalibrierung der Last

Die Messungen der Last haben gezeigt, dass es eine Diskrepanz von 1 kN zwischen der Anzeige an der Heißpresse und den Messwerten der externen Kraftmessdose gibt. Bei der Erhöhung der Last bleibt diese Abweichung bis auf maximal 10 kN konstant.

Beim Belasten und Entlasten wird an der Heißpresse angezeigt, dass sich die Last verändert, jedoch konnte an der Kraftmessdose keine Abnahme verzeichnet werden. Erst nachdem die Last um 1 kN an der Heißpresse variiert wurde, begann sich auch die Last entsprechend an der Kraftmessdose zu verändern. Dieser Unterschied wurde während der Sinterexperimente entsprechend korrigiert. Aus drei Einzelmessungen wurde eine Unsicherheit von $\pm 0,1$ kN berechnet.

5.1.2 Kalibrierung der Temperatur

Die Temperaturkalibrierung mittels des $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ -Gemisches im Bereich von 1000°C - 1300°C zeigte für beide Sinteranlagen prinzipiell das gleiche Verhalten (Abbildung 5.1-1 (a)). Das Kupfer begann an allen vier Ecken der Probe gleichmäßig zu schmelzen. Mit länger werdender Haltezeit verkleinerte sich der Bereich mit nicht geschmolzenem Kupfer näherungsweise ellipsenförmig bis zu dessen vollständigem Verschwinden (Abbildung 5.1-1 (b)).

Der Unterschied zwischen beiden Anlagen liegt zum einen in der Differenz zwischen der gemessenen und der tatsächlichen Temperatur und zum anderen in der Zeit, die nötig ist, um das gesamte Kupfer aufzuschmelzen. Bei der FAST-Anlage waren 60 sec und bei der Heißpresse 90 sec erforderlich. Die Temperatur musste bei der FAST-Anlage um +15 K und bei der Heißpresse um +25 K korrigiert werden. Die Unsicherheit in der Temperaturmessung konnte mit ± 5 K ermittelt werden.

In der SPS-Anlage war es in dem hier gegebenen Zeitraum nicht möglich, Kalibrierungsversuche durchzuführen.

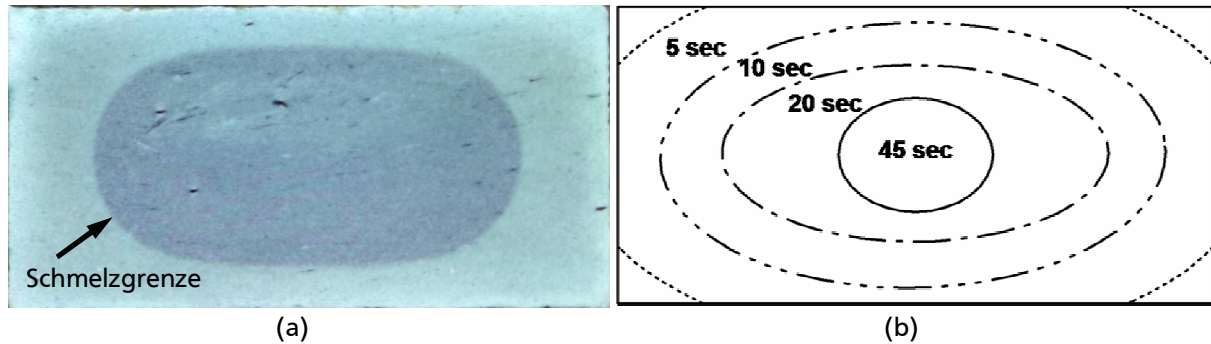


Abbildung 5.1-1 Darstellung der Temperaturkalibrierung mittels eines $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ -Pulvergemisches (a) Abbildung der Probe nach 60 sec Haltezeit in der Heißpresse, (b) schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes des Aufschmelzverhaltens

Bei der Temperaturkalibrierung mit Aluminium im Bereich von 500-800 °C wurde kein zeitliches Schmelzprofil aufgenommen, vielmehr wurde zugrunde gelegt, dass die gleiche bzw. eine kürzere Zeit zum Aufschmelzen erforderlich ist, da alle hier verwendeten Pulver bei tieferen Temperaturen eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen [34, 80, 81]. Die Messunsicherheit konnte mit ± 15 K bestimmt werden.

5.2 Die untersuchten Materialien

5.2.1 α - Al_2O_3

Pulvercharakterisierung

Die Bestimmung der mittleren Primärpartikelgröße des TMDAR, welche anhand von HREM-Aufnahmen (Abbildung 5.2-1 (c)) des Pulvers mittels der Linienschnittmethode bestimmt wurden, ergaben eine mittlere Primärpartikelgröße von 150 ± 20 nm, was mit Ergebnissen aus der Arbeit von Guillon et al. [82] korreliert.

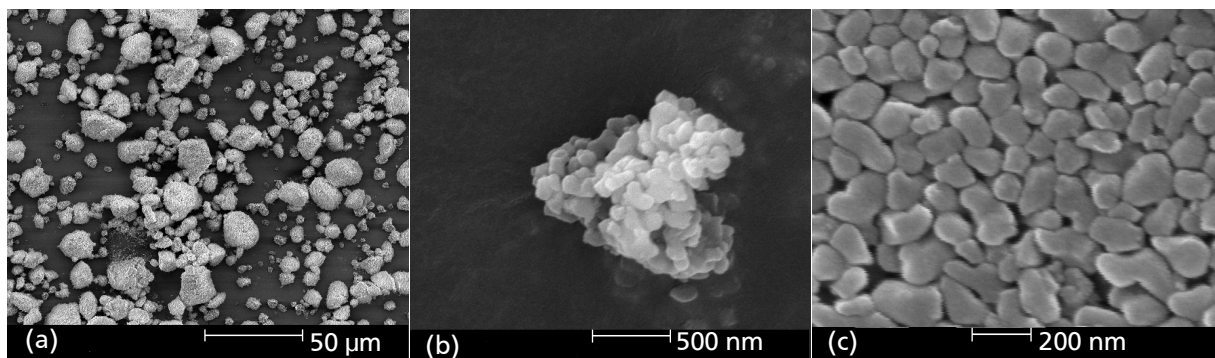


Abbildung 5.2-1 HREM-Aufnahmen des α - Al_2O_3 -Pulvers TMDAR

Zur weiteren Analyse des TMDAR wurde die Agglomeratgröße bestimmt. Abbildung 5.2-2 zeigt die aus jeweils drei unabhängigen Messungen bestimmten Verteilungen für das Al_2O_3 -Pulver.

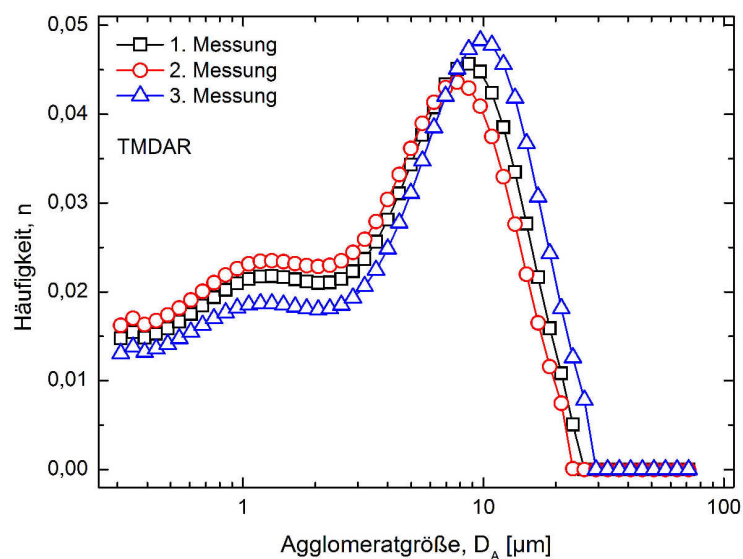


Abbildung 5.2-2 Bestimmung der Agglomeratgröße von TMDAR mittels Lasergranulometrie

Die Verteilungskurven der unabhängigen Einzelmessungen weisen Modalwerte ($n \approx 0,048-0,044$) bei Agglomeratgrößen von $7,88-9,66 \mu\text{m}$ auf. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Spannweite der Agglomeratgröße von $0,3 \mu\text{m}$ bis hin zu maximal ca. $40 \mu\text{m}$ reicht. Über Agglomerate die kleiner $0,3 \mu\text{m}$ sind, kann aufgrund der Auflösungsgrenze des Lasergranulometers hier keine Aussage getroffen werden.

Weiterhin wurde überprüft, ob eine Korrelation der Partikelgrößenverteilungen zwischen der Lasergranulometermessung und dem trockenen Pulver besteht. Hierfür wurden HREM-Bilder anhand der Linienschnittmethode analysiert (Abbildung 5.2-1 (a) und (b)). Anhand der HREM-Aufnahmen wurden Agglomeratgrößen bestimmt, die mit dem Bereich der Verteilung aus der Lasergranulometermessung korrelierten.

5.2.2 Das Sinterverhalten von TMDAR

Abbildung 5.2-3 zeigt die Verdichtungskurven als Funktion der Zeit von TMDAR, die durch das Sintern mit FAST und HP bei einer maximalen Temperatur von 1200°C und einem Druck von 50 MPa erhalten wurden. Alle Parameter (Druck, Heizrate und Haltezeit) waren ab 450°C gleich. Hierbei entspricht $t = 1 \text{ sec}$ einer Temperatur von 450°C . Die Grünkörper wiesen eine relative Dichte von $52 \pm 2 \%$ auf.

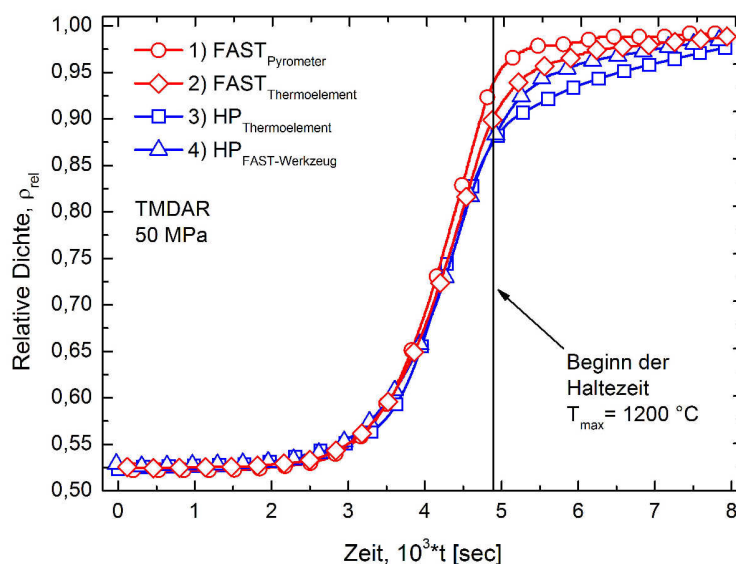


Abbildung 5.2-3 Verdichtungskurven für FAST und HP von TMDAR als Funktion der Zeit, 10 Kmin^{-1} , 1200°C , 50 MPa , 1 h Haltezeit

Die Kurven 1) und 3) stellen die hier als Standardmodifikation bezeichneten Versuchsanordnungen dar. Weiterhin sind zwei Modifikationen der Temperaturmessung und des ver-

wendeten Presswerkzeuges in den Kurven 2) und 4) gezeigt. Eine Auflistung der Modifikationen findet sich in Tabelle 5.2-1.

Kurve	Sinteranlage u. Modifikation
1	FAST ; Standard Presswerkzeug Temperaturmessung: Pyrometer (Standard)
2	FAST ; Standard Presswerkzeug Temperaturmessung: Thermoelement
3	HP ; Standard Presswerkzeug Temperaturmessung: Thermoelement (Standard)
4	HP ; Standard Presswerkzeug für FAST Temperaturmessung: Thermoelement (Standard)

Tabelle 5.2-1 Sinteranlage, Modifikation und relative Enddichte

Zu Beginn werden die Ergebnisse aus den Kurven 1) und 2) vorgestellt.

Erste Unterschiede zwischen den beiden Sinterprozessen können ab einer Temperatur von etwa 860 °C beobachtet werden. Es ist zu erkennen, dass das mit der FAST-Anlage gesinterte Al_2O_3 bei tieferen Temperaturen (ca. 25 K) im Vergleich zur HP zu sintern beginnt. Dabei wird mit der FAST-Anlage eine relative Enddichte von $99,5 \pm 1,5 \%$ und mit der Heißpresse $97 \pm 1,5 \%$ erreicht. Bei Erreichen der maximalen Temperatur wird eine relative Dichte von $93 \pm 1,5 \%$ mit FAST und $86 \pm 1,5 \%$ mit HP erreicht, was einer Differenz von 7 % entspricht. Weiterhin kann aus den Kurven ersehen werden, dass bei der HP eine längere Haltezeit notwendig ist, um dieselbe Enddichte zu erreichen.

In Kurve 3) wurde die Temperatur nicht wie in der Standardmodifikation mit einem Pyrometer, sondern mit einem Thermoelement ab RT gemessen (Abbildung 5.2-3). Es ist zu erkennen, dass bei Erreichen der maximalen Temperatur eine relative Dichte von $0,90 \pm 1,5 \%$ mit FAST erreicht wird und sich somit die Differenz zur HP-Standardmodifikation von 7 % auf 4 % verringert. Ebenfalls ist zu erkennen, dass eine längere Haltezeit im Vergleich zur FAST-Anlage (Kurve 1)) benötigt wird, um dieselbe Enddichte zu erreichen. Auch ist der relative Versatz zwischen den Kurven 2) und 3) auf der Zeitachse geringer, die einem Temperaturunterschied von ca. 10 K entspricht.

Kurve 4) zeigt die Verdichtungskurve unter Verwendung des Presswerkzeuges der FAST-Anlage in der HP (Tabelle 5.2-1). Bei Erreichen der Haltezeit weist Kurve 4) eine Dichte von $87 \pm 1,5 \%$ auf. Weiterhin ist die relative Enddichte nach 1 h Haltezeit mit $99 \pm 1,5 \%$ im Vergleich zur Standardmodifikation (Kurve 1)) um 2 % höher. Es gibt keine Differenz auf der Zeit- bzw. der korrelierenden Temperaturachse zwischen Kurve 2) und 4).

Bei allen Sinterkurven ist im linearen Bereich unabhängig von der Sintermethode und den Modifikationen eine vergleichbare Steigung zu erkennen.

5.2.3 Das Sinterverhalten von CT 3000 SG

In Abbildung 5.2-4 ist das Verdichtungsverhalten mittels FAST und HP gesinterten CT 3000 SG Pulvers als Funktion der Zeit gezeigt. Hierbei entspricht $t = 1$ sec einer Temperatur von 450 °C.

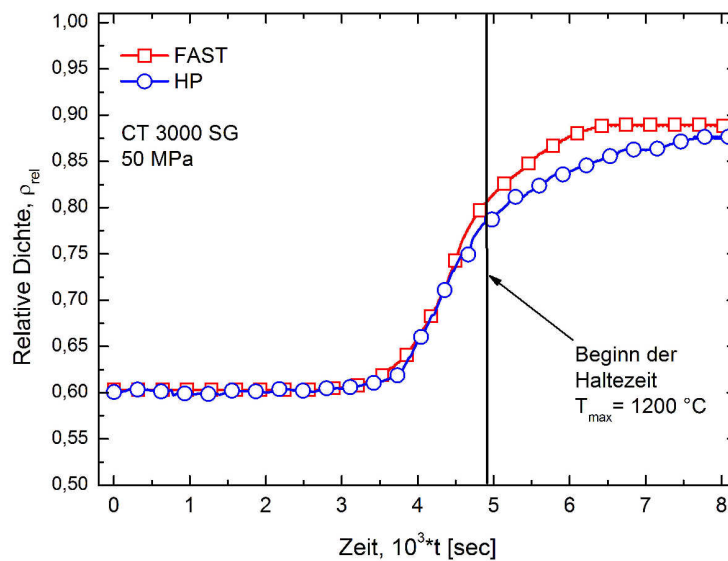


Abbildung 5.2-4 Verdichtungskurven für FAST und HP von CT 3000 SG als Funktion der Zeit, 10 Kmin⁻¹, 1200 °C, 50 MPa, 1 h Haltezeit

Das Sinterverhalten von FAST und HP gesintertem CT 3000 SG zeigt einen ähnlichen Trend wie dem von TMDAR. Die Grünkörper wiesen eine relative Dichte von 60 ± 2 % auf. Bei einer Temperatur von etwa 965 °C setzt Verdichtung ein und führt zu relativen Enddichten von $89 \pm 1,5$ % bei FAST und $87 \pm 1,5$ % bei HP. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit dem Erreichen der maximalen Temperatur eine Dichte von ungefähr $78 \pm 1,5$ % bei FAST und etwa $76 \pm 1,5$ % bei HP erhalten wird. Die maximale Differenz in der relativen Dichte beträgt etwa 3 % nach einer Haltezeit von ca. 20 min.

5.2.4 Variation der Heizraten

Abbildung 5.2-5 zeigt die relative Dichte als Funktion der Temperatur von FAST gesintertem TMDAR, welches mit verschiedenen Heizraten auf 1200 °C erhitzt und für 10 min bei einem Druck von 50 MPa gehalten wurde.

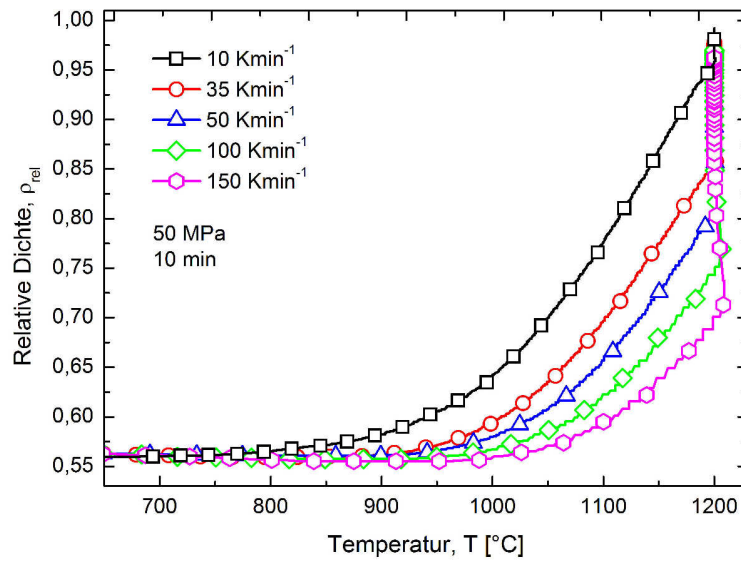


Abbildung 5.2-5 Vergleich verschiedener Heizraten von FAST gesintertem TMDAR, 1200 °C, 50 MPa, 10 min Haltezeit

Aus dem Diagramm kann entnommen werden, dass mit zunehmender Heizrate offenbar eine höhere Temperatur nötig ist, um dieselbe Dichte zu erreichen. In Tabelle 5.2-2 sind zur Veranschaulichung die Temperaturen angegeben, die erforderlich sind, um eine Dichte von 60 % zu erreichen.

Heizrate	Temperatur [°C]
10	920
35	1000
50	1030
100	1075
150	1115

Tabelle 5.2-2 Erforderliche Temperatur, um eine Dichte von 60 % von FAST gesintertem TMDAR zu erreichen, in Abhängigkeit von der Heizrate

Des Weiteren kann aus den Kurven entnommen werden, dass unabhängig von der Heizrate nach einer Haltezeit von 10 min alle Proben eine relative Dichte von $99 \pm 1,5$ % aufweisen.

Bei der Analyse der Steigung der Verdichtungskurven $m = \frac{d\rho_{rel}}{dT}$ werden in deren linearem Bereich ähnliche Werte bestimmt. Eine Auflistung der erhaltenen Steigungen findet sich in Tabelle 5.2-3.

Heizrate [Kmin^{-1}]	Steigung, m [10^{-3} K^{-1}]
10	$1,7 \pm 0,2$
35	$1,6 \pm 0,2$
50	$1,7 \pm 0,2$
100	$1,5 \pm 0,2$
150	$1,4 \pm 0,3$

Tabelle 5.2-3 Berechnete Steigungen der Verdichtungskurven im linearen Bereich, bestimmt aus Abbildung 5.2-5

5.2.5 Gefügeanalyse

Abbildung 5.2-6 zeigt die Gefüge von FAST und HP gesintertem TMDAR bei gleicher Vergrößerung, welche mittels des HREM aufgenommen wurden. Die Proben wurden bei 1200°C unter einem Druck von 50 MPa mit einer Haltezeit von 1 h gesintert. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Korngröße zwischen (a) der FAST- ($\rho_{\text{rel}} = 0,99$) und (b) der HP gesinterten Probe ($\rho_{\text{rel}} = 0,97$) zu erkennen. Eine bevorzugte Orientierung der Körner ist nicht zu verzeichnen, was durch die Berechnung des Streckungsgrades $G_z/G_x \approx 1$ verifiziert werden konnte.

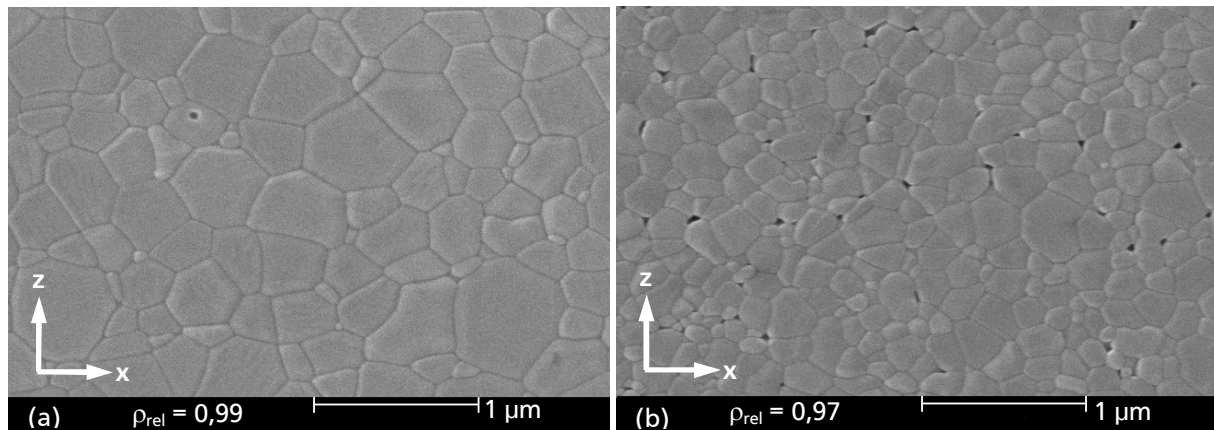


Abbildung 5.2-6 HREM-Aufnahmen von polierten und thermisch geätzten Proben mittels (a) FAST und (b) HP gesintertem TMDAR (1200°C , 10 Kmin^{-1} , 50 MPa, 1 h Haltezeit)

Bestimmung der Korngröße und des Sinterpfads

In Abbildung 5.2-7 ist am Beispiel von sieben TMDAR-Proben, die mit FAST und HP gesintert wurden, die normierte Korngröße als Funktion der Messposition (Abbildung 4.4-2) aufgetragen. Zur Normierung wurde die Korngröße $G = 0,190 \mu\text{m}$ bei einer relativen Dichte von 65 % zugrunde gelegt. Es ist zu erkennen, dass in dem hier gezeigten Dichte-

bereich von 75 %-99 % keine signifikanten Abweichungen der Korngröße in Abhängigkeit von den Messpositionen zu finden sind. Alle in dieser Arbeit untersuchten Al_2O_3 -Proben zeigten unabhängig vom Sinterverfahren in einem Dichtebereich von 65 %-99 %, eine gleichmäßige Verteilung der lokalen Korngröße.

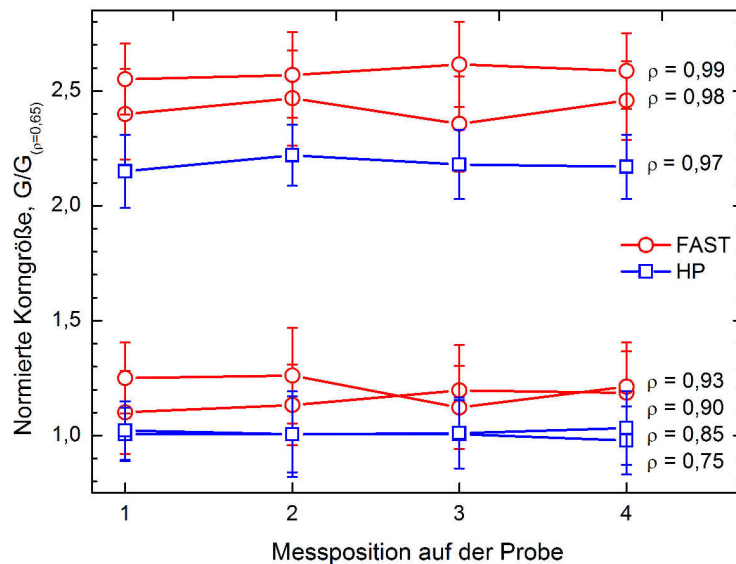


Abbildung 5.2-7 Normierte Korngröße für FAST und HP gesinterten TMDAR als Funktion der Messposition auf der Probe

Mit der Bestimmung der lokalen Korngröße und den daraus resultierenden Ergebnissen konnte der in Abbildung 5.2-8 gezeigte Sinterpfad, die Korngröße als Funktion der relativen Dichte, für TMDAR erstellt werden. Weiterhin ist das Kornwachstumsverhalten von frei gesintertem TMDAR in Abhängigkeit von der relativen Dichte gezeigt [83].

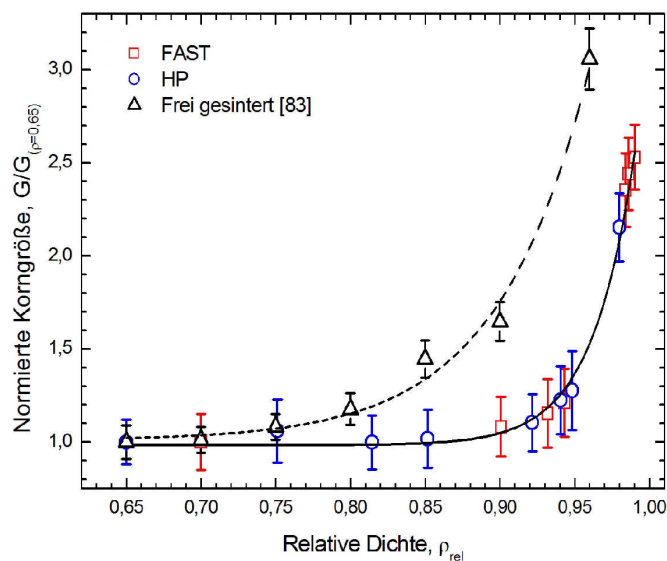


Abbildung 5.2-8 Sinterpfad FAST, HP und konventionell gesintertes [83] TMDAR

Es ist zu erkennen, dass es keinen Unterschied im Sinterpfad bei FAST und HP gesintertem TMDAR gibt. Die Korngröße bleibt bis zu einer relativen Dichte von etwa 90 % konstant. Ein Anstieg in der Korngröße ist ab einer Dichte von 95 % bis auf eine maximale normierte Korngröße von $G_n = 2,53$ zu erkennen. Bei dem frei gesinterten TMDAR setzt das Kornwachstum ab einer Dichte von 75 % ein und steigt bis auf eine normierte Korngröße von $G_n = 3,05$ bis zu der hier gezeigten maximalen Dichte von 96 % an. Eine mit FAST oder HP gesinterte Probe würde eine aus der Ausgleichskurve berechnete Korngröße von $G_n = 1,53$ aufweisen. Dies entspricht in etwa um 200 % höheren Wachstumsraten des frei gesinterten TMDAR gegenüber FAST bzw. HP.

Analyse der Porenorientierung und der lokalen Dichte

Bei der Analyse der Orientierung der Poren mit Image J wurden FAST und HP gesinterte TMDAR-Proben in einem Dichtebereich von 80 %-90 % untersucht. Abbildung 5.2-9 zeigt die Orientierung (in Grad) der Poren am Beispiel von Proben mit einer relativen Dichte von 80 % als Funktion der normierten Porenanzahl. Die Poren wiesen einen Streckungsgrad von etwa $S = 1,3$ auf. Somit war es möglich, den Poren eine Orientierung zuzuordnen.

Hierbei wurde auf die Orientierung mit der größten Porenanzahl normiert ($P_{Zahl} = 1$). Es ist zu erkennen, dass sich in den Proben keine bevorzugte Orientierung der Poren beim Sintern in FAST bzw. HP ausbildete.

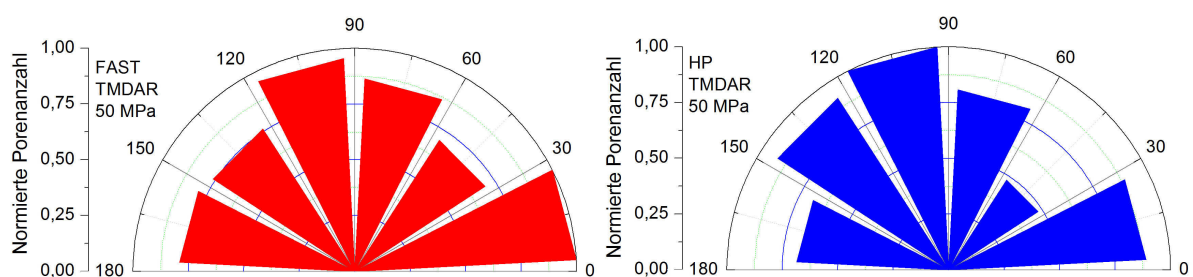


Abbildung 5.2-9 Porenorientierung von FAST und HP gesintertem TMDAR mit einer relativen Dichte von 80 %

Zusätzlich zur Orientierung der Poren kann über Image J die lokale Dichte bestimmt werden. Hierbei wurden auf den vier Messpositionen Flächen zwischen $0,097 \pm 0,009 \mu\text{m}^2$ und $0,100 \pm 0,007 \mu\text{m}^2$ ermittelt. Dies zeigt, dass es keinen signifikanten Unterschied in der Gesamtporenfläche bzw. der lokalen Dichte der Probe gibt.

Analyse der Interpartikelkontakte

Zur weiteren Analyse der Poren bzw. der Hälse im Anfangsstadium des Sinterns wurde die Hg-Porosimetrie angewendet. Abbildung 5.2-10 zeigt das auf die Probenmasse normierte Intrusionsvolumen als Funktion des mittleren Porendurchmessers.

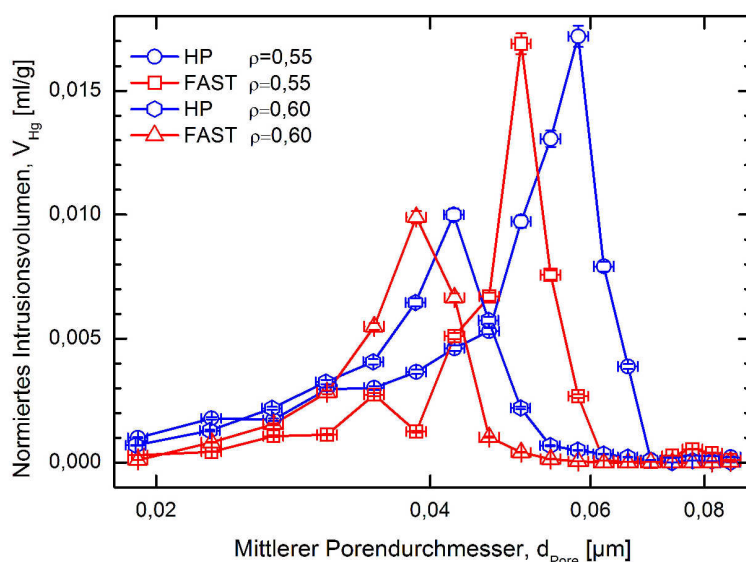


Abbildung 5.2-10 Hg-Porosimetrie von FAST und HP gesintertem TMDAR mit relativen Dichten von 55 % und 60 %, 50 MPa

Es ist zu erkennen, dass für beide Sintermethoden monomodale Verteilungskurven gemessen wurden. Weiterhin wurden bei Dichten von 55 % und 60 % keine Poren gemessen, die größer als $0,08 \mu\text{m}$ waren. Weiterhin ist festzustellen, dass die mittlere Porengröße für das HP gesinterte TMDAR im Vergleich zu den FAST gesinterten Proben größer ist. Die Differenz in der Porengröße zwischen HP und FAST nimmt mit zunehmender Dichte ab (Tabelle 5.2-4).

Methode	Relative Dichte	Mittlere Porengröße [μm]	Differenz in der Porengröße [μm]
HP	0,55	0,058	0,08
FAST		0,050	
HP	0,60	0,042	0,03
FAST		0,039	

Tabelle 5.2-4 Mittlerer Porendurchmesser für FAST und HP gesintertes TMDAR bei Proben mit Dichten von 55 % und 60 %

Da die Bestimmung der mittleren Porengröße mit Hg-Porosimetrie nur indirekt Informationen über die Sinterhälse (Anzahl, Flächen) gibt, wurde des Weiteren die Laserflashme-

thode angewendet. In Abbildung 5.2-11 ist die Temperaturleitfähigkeit als Funktion der relativen Dichte aufgetragen.

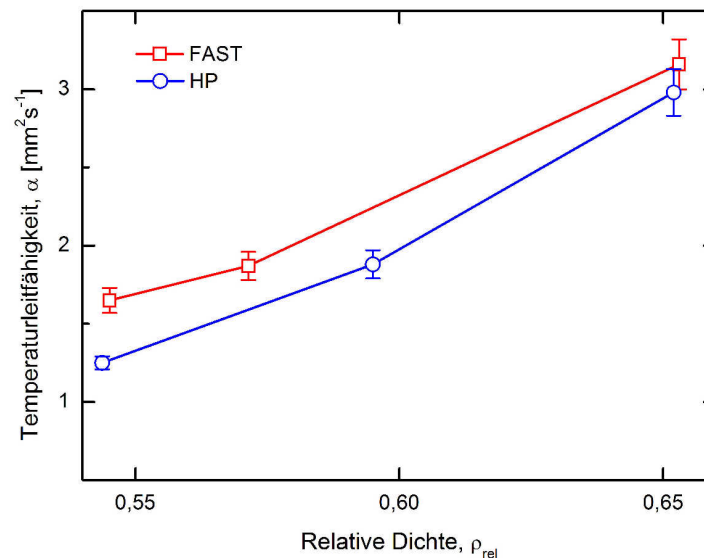


Abbildung 5.2-11 Laserflashmessung von HP und FAST gesintertem TMDAR in einem Dichtebereich von 55 % bis 65 %

Die Messkurve zeigt, dass die Temperaturleitfähigkeit mit steigender relativer Dichte sowohl für FAST als auch für HP ansteigt. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Temperaturleitfähigkeit mit steigender relativer Dichte annähert. Bei einer Dichte von 54 % ist die Temperaturleitfähigkeit der FAST-Probe im Vergleich zu der heiß gepressten um 30 % höher. Diese Differenz in der Temperaturleitfähigkeit nimmt bis zu einer Dichte von 65 % bis auf einen Unterschied von 5 % ab.

5.2.6 Analyse des Sintermechanismus

Zur Identifizierung der Prozesse, die während des Sinterns ablaufen, wurden der Druck- (n) und Korngrößenexponent (m) sowie die Aktivierungsenergie (E_A) bestimmt. Hierbei waren die Sinterparameter für FAST und HP ab 450 °C gleich.

Aus Gleichung 2.3-3 kann die Proportionalität zwischen dem Logarithmus der normierten Verdichtungsrate und dem Logarithmus des Produkts aus dem Intensivierungsfaktor ϕ und dem extern aufgetragenen Druck (p_e) (Gleichung 5.2-1) hergeleitet werden. Der Intensivierungsfaktor ϕ wurde hierbei nach Gleichung 2.3-7 und 2.3-8 berechnet und die erhaltenen Werte wurden vergleichend gegenübergestellt. Hierbei wurden keine signifikanten Unterschiede gefunden.

$$\ln\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}\right) \propto n \ln(\phi p_e) \quad \text{mit} \quad T = \text{konst.}; G = \text{konst.} \quad \text{Gleichung 5.2-1}$$

Unter den Randbedingungen, dass sowohl die Temperatur T als auch die Korngröße G konstant sind, kann n berechnet werden. In Abbildung 5.2-12 ist die lineare Abhängigkeit, die sich aus der Proportionalität von Gleichung 5.2-1 ergibt, gezeigt.

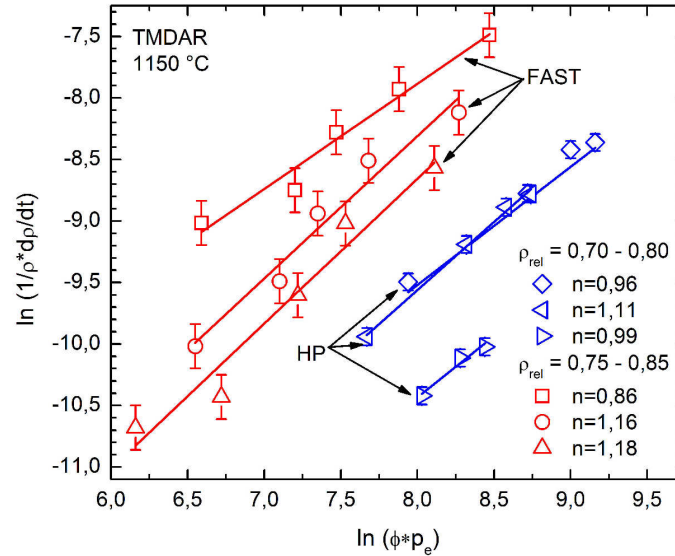


Abbildung 5.2-12 Auftragung des Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des effektiven Drucks ϕp_e von FAST und HP gesintertem TMDAR

Aus den Steigungen ergibt sich für den Druckexponenten ein Mittelwert von $n = 0,94 \pm 0,31$ für HP und $n = 1,07 \pm 0,18$ für FAST.

Zur Bestimmung des Korngrößenexponenten m wird unter den Bedingungen, dass die Temperatur und das Produkt ϕp_e (hier $\phi p_e = 185 \text{ MPa}$) konstant sind, aus Gleichung 2.3-3 die Proportionalität 5.2-2 hergeleitet.

$$\ln\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}\right) \propto -m \ln\left(\frac{G}{G_{\rho=0,65}}\right) \quad \text{mit} \quad \phi p_e = \text{konst.}; T = \text{konst.} \quad \text{Gleichung 5.2-2}$$

Abbildung 5.2-13 zeigt die Auftragung des Logarithmus der normierten Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus der normierten Korngröße.

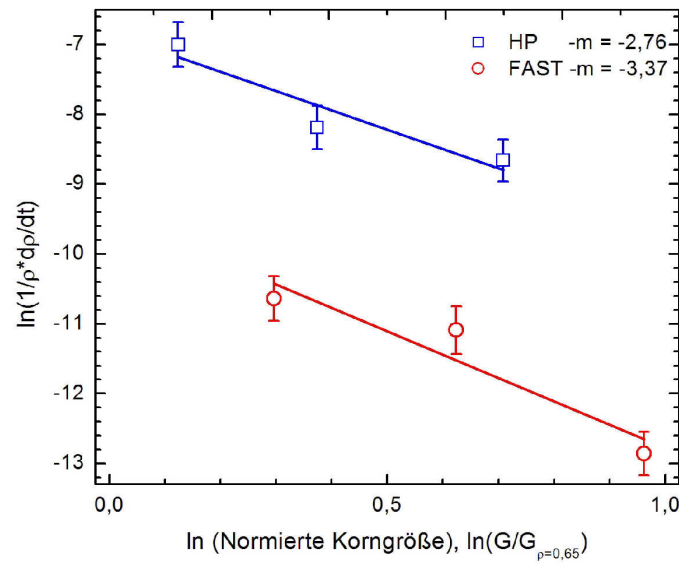


Abbildung 5.2-13 Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus der normierten Korngröße

Wie erwartet kann ein linearer Zusammenhang erkannt werden und somit aus den Steigungen der Korngrößenexponent bestimmt werden. Hieraus ergeben sich die Werte $m = 2,76$ für HP und $m = 3,37$ für FAST.

Abschließend wurde die Aktivierungsenergie E_A berechnet. Abbildung 5.2-14 zeigt den Arrhenius-Plot.

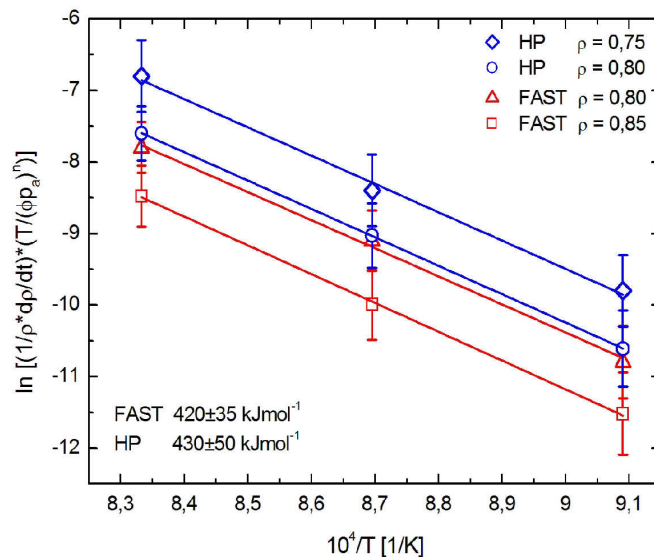


Abbildung 5.2-14 Arrhenius-Plot von FAST und HP gesintertem TMDAR bei 1100 °C, 1150 °C und 1200 °C, 10 Kmin⁻¹, 50 MPa, 1 h Haltezeit

Anhand von Gleichung 2.2-6 wird eine Aktivierungsenergie von $E_A = 420 \pm 35 \text{ kJmol}^{-1}$ für FAST und $E_A = 430 \pm 50 \text{ kJmol}^{-1}$ für HP bestimmt.

5.2.7 Direkter Vergleich von FAST und SPS

Vergleich des Sinterverhaltens

Bei den Experimenten zum Vergleich von FAST und SPS wurde das Standardpresswerkzeug der FAST-Anlage verwendet. Es wurden zwei Sinterexperimente mit SPS vorgenommen, deren Auflistung in Tabelle 5.2-5 zu finden ist.

Kurve	Sinteranlage u. Modifikation
(a)	FAST; Standardpresswerkzeug Temperaturmessung: Pyrometer (Standard)
(b)	SPS; Standardpresswerkzeug FAST Temperaturmessung: Thermoelement
(c)	SPS; Standardpresswerkzeug FAST Temperaturmessung: Pyrometer

Tabelle 5.2-5 Sinteranlage und Modifikation

In Abbildung 5.2-15 sind die Verdichtungskurven als Funktion der Zeit von FAST und SPS gesintertem TMDAR abgebildet. Hier entspricht $t = 1 \text{ sec}$ einer Temperatur von 450°C .

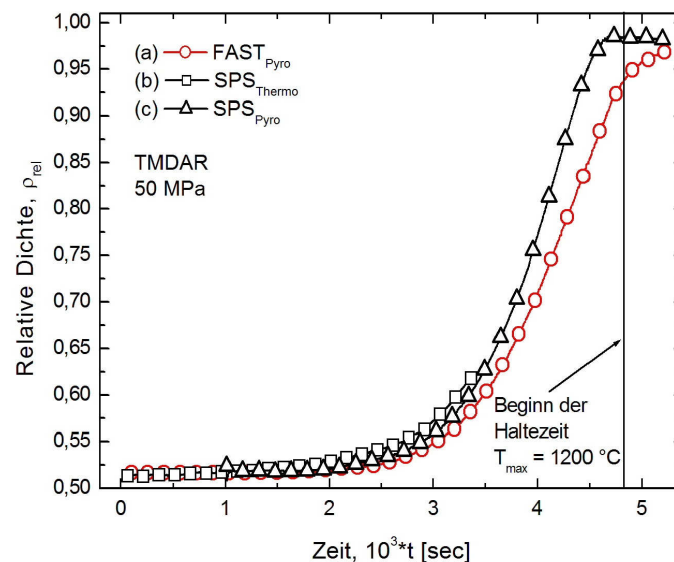


Abbildung 5.2-15 Vergleich der Verdichtungskurven von FAST und SPS gesintertem TMDAR

Es ist zu erkennen, dass in Abhängigkeit von der Temperaturmessung und der Sinteranlage dieselbe Dichte bei anscheinend verschiedenen Temperaturen erzielt wird. In der FAST-Anlage wird bei ca. 1030°C eine relative Dichte von etwa 60 % (Kurve (a)) erreicht. Unter Verwendung des Thermoelements wird in der SPS-Anlage dieselbe Dichte schon bei ungefähr

990 °C (Kurve (b)) und bei der Messung mit dem Pyrometer (Kurve (c)) bei ca. 1005 °C erzielt. Daraus ergibt sich ein Temperaturunterschied von $\Delta T \approx 40$ K zwischen Kurve (a) und (b) und von $\Delta T \approx 25$ K zwischen (a) und (c).

Beim Erreichen der maximalen Temperatur von 1200 °C ist zu erkennen, dass das TMDAR eine Dichte von ca. 99 % mit SPS und etwa 93,5 % mit FAST aufweist. Weiterhin ist die Verdichtung vor dem Erreichen von T_{\max} bei SPS schon abgeschlossen.

Vergleich der Korngröße

Bei der Analyse der Korngröße ist festzustellen, dass bei derselben Dichte und einer Haltezeit von 15 min bei 1200 °C mit einem Druck von 50 MPa die Körner bei der SPS gesinterten Probe eine normierte mittlere Korngröße von $G_n = 3,66 \pm 0,40$ aufweisen. In der FAST-Anlage besitzen die Körner unter den gleichen Bedingungen, allerdings mit einer Haltezeit von 1 h, eine normierte mittlere Korngröße von $G_n = 2,44 \pm 0,20$, was für SPS einem um 150 % höheren Wachstumsfaktor entspricht.

5.3 8YSZ

Pulvercharakterisierung

In Abbildung 5.3-1 ist die logarithmische Dichteverteilung des Pulvers von TOSOH (TO150) und der beiden NanoAmor-Pulver (NA20 & NA50) dargestellt. Die Kurven repräsentieren jeweils die unabhängige Einzelmessung mit dem kleinsten gemessenen Modalwert, wie zuvor beim Al_2O_3 beschrieben. Es zeigte sich, dass der Modalwert der unabhängigen Einzelmessungen des NA20 um $\pm 7 \mu\text{m}$, des NA50 um $\pm 6 \mu\text{m}$ und bei TO150 um $\pm 3 \mu\text{m}$ variierte.

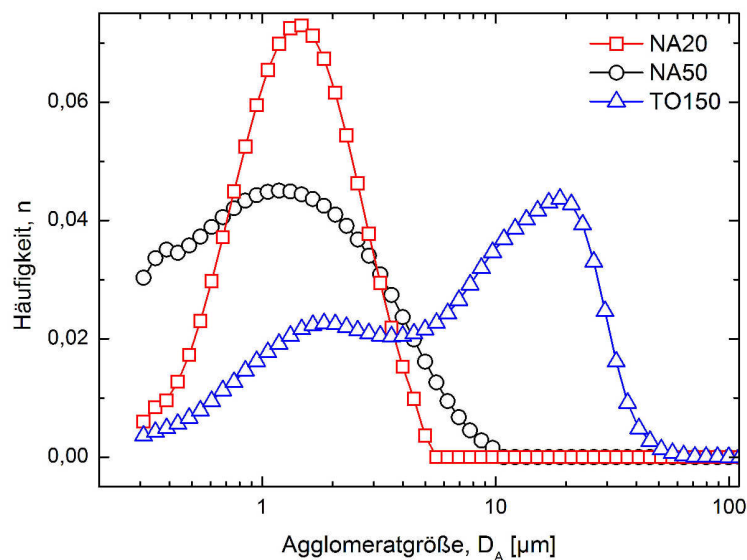


Abbildung 5.3-1 Bestimmung der Agglomeratgröße von TOSOH, NA20 und NA50 mittels Lasergranulometrie

Die Verteilungskurve von NA20-Pulver weist einen Modalwert ($n = 0,073$) bei einer Partikel- bzw. Agglomeratgröße von $D_A = 1,6 \mu\text{m}$ auf. Die Spannweite in der Agglomeratgröße erstreckt sich von $0,3 \mu\text{m}$ (siehe Abschnitt 4.2.1) bis zu $D_A = 5,3 \mu\text{m}$.

Das NA50 weist bei einer Agglomeratgröße von $D_A = 1,2 \mu\text{m}$ deren Modalwert ($n = 0,045$) auf. Die Spannweite der Agglomeratgröße erstreckt sich von $0,3 \mu\text{m}$ bis hin zu maximal ca. $11 \mu\text{m}$.

Das TO150-Pulver zeigt eine bimodale Verteilung der Agglomeratgröße. Im Gegensatz zu den beiden zuvor dargestellten Pulvern weist diese Verteilungskurve noch ein kleineres zweites Maximum zu kleineren Agglomeratgrößen hin auf. Der Modalwert der Verteilungskurve ($n = 0,043$) ist bei einer Agglomeratgröße von $D_A = 19,9 \mu\text{m}$ zu erkennen. Das zweite Maximum liegt bei einer Agglomeratgröße von $D_A = 1,8 \mu\text{m}$ ($n = 0,023$). Die Spannweite des TO150-Pulvers erstreckt sich von $0,3 \mu\text{m}$ bis ca. $90 \mu\text{m}$.

Ebenso wurde anhand von HREM-Aufnahmen des trockenen Pulvers die Agglomeratgröße bestimmt (Abbildung 5.3-2). Bei den Pulvern NA20 und NA50 konnte im Gegensatz zu TO150 aufgrund ihrer Beschaffenheit auf dem HREM-Probeträger keine direkte Korrelation zur Laserbeugung gefunden werden. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Morphologie der Pulver bzw. Agglomerate zu verzeichnen. So weisen die Pulver NA20 und NA50 regellose Agglomerate auf. Das TO150 hingegen weist aufgrund der Herstellung mittels Spraypyrolyse kugelförmige Agglomerate auf (Abbildung 5.3-2).

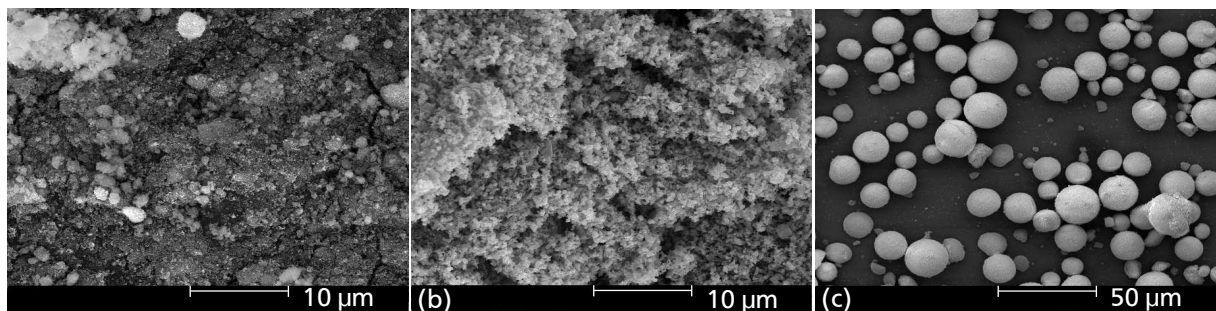


Abbildung 5.3-2 HREM-Aufnahmen der 8YSZ-Pulver (a) NA20, (b) NA50 und (c) TO150

Des Weiteren wurde das TO150 mithilfe von XRD und BET analysiert. Bei der Untersuchung mit XRD ergab sich eine Kristallitgröße von 18 nm. Als komplementäre Untersuchung wurde die Bestimmung der spezifischen Oberfläche anhand der Stickstoffadsorption durchgeführt und nach BET ausgewertet. Das Ergebnis von ca. $14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ entspricht eher Partikeln mit einer Größe von 100-150 nm.

5.3.1 Das Sinterverhalten von 8YSZ

Das Sinterverhalten wurde für die drei 8YSZ-Pulver TO150, NA20 und NA50 untersucht.

Abbildung 5.3-3 zeigt die Verdichtung als Funktion der Zeit von NA20 (Kurve (a)), NA50 (Kurve (b)) und TO150 (Kurve (c)). Die Pulver wurden mit 10 Kmin^{-1} auf 1300°C aufgeheizt und unter einem Druck von 30 MPa mit 1 h Haltezeit mit FAST und HP gesintert.

Alle Parameter (Druck, Heizrate und Haltezeit) waren für FAST und HP ab 450°C identisch. Hierbei entspricht $t = 1 \text{ sec}$ einer Temperatur von 450°C . Die Grünkörper wiesen eine relative Dichte von $35 \pm 1,5 \%$ für NA20, $47 \pm 1,5 \%$ für NA50 und $43 \pm 1,5 \%$ für TO150 auf.

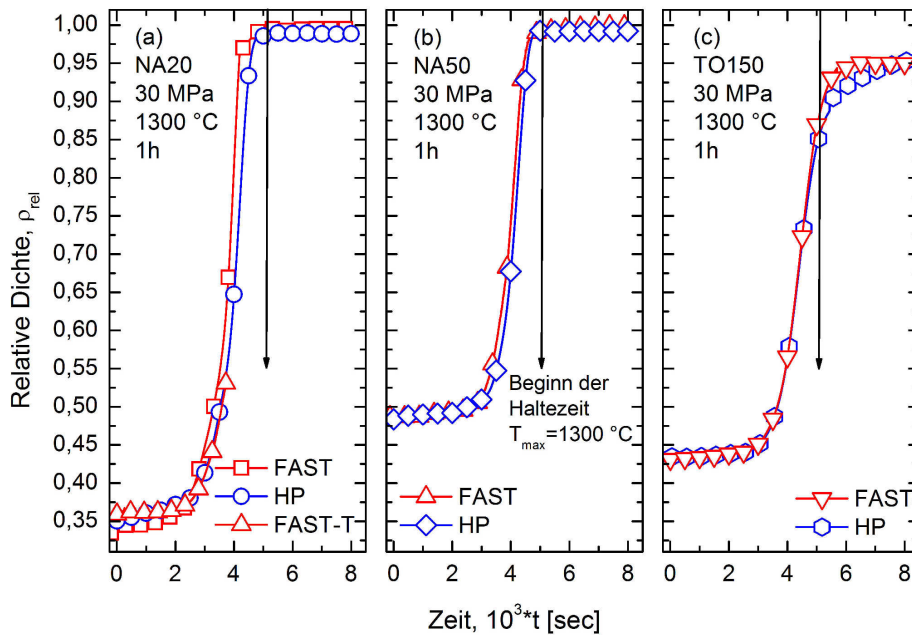


Abbildung 5.3-3 Verdichtungskurven für FAST und HP gesintertes (a) NA20, (b) NA50 und (c) TO150 als Funktion der Zeit (10 Kmin^{-1} , 1300 °C , 35 MPa , 1 h Haltezeit)

NA20

Die Kurven in (a) zeigen das Sinterverhalten von NA20. Das Pulver wurde mit der Standardmodifikation in HP und FAST gesintert (Tabelle 3.1-1 und Abbildung 3.1-1). Ebenso wurde in weiteren Versuchen die Temperatur mit einem Thermoelement in der Matrizenwand (Kurve (a), FAST-T) bis 1100 °C gemessen und die Heizrate gesteuert.

Es ist zu erkennen, dass die Kurven für FAST und HP den gleichen Trend über den gesamten Temperaturbereich aufweisen. Ein Unterschied zwischen dem FAST und HP gesintertem NA20 konnte ab einer Temperatur von etwa 930 °C beobachtet werden. Es ist zu erkennen, dass das mit der FAST-Anlage gesinterte NA20 um ca. 25 K relativ zu HP verschoben ist. Dabei werden mit der FAST-Anlage und der Heißpresse bei drei unabhängigen Sinterexperimenten relative Enddichten von $98,4\text{--}99,9 \text{ %}$ vor dem Erreichen der maximalen Temperatur von 1300 °C erzielt.

Aus der Kurve FAST-T ist bis zu einer Temperatur von 1100 °C zu entnehmen, dass bei der Temperaturmessung mit dem Thermoelement die Verdichtungskurve auf der Zeit- bzw. der Temperaturachse zu höheren Temperaturen relativ zur FAST-Kurve verschoben ist und auf der HP-Kurve zu liegen kommt.

NA50

Die Verdichtungskurve von NA50 (Abbildung 5.3-3 (b)) zeigt ein ähnliches Verdichtungsverhalten über den gesamten Temperaturbereich. Auch hier werden mittels beider

Sintermethoden bereits vor dem Erreichen der maximalen Temperatur von 1300 °C Enddichten von 98,5-99,9 % erzielt.

Der Unterschied zwischen der FAST- und HP-Kurve liegt wie beim NA20 darin, dass das NA50 in der FAST-Analge allem Anschein nach bei tieferen Temperaturen zu verdichten beginnt. Um zum Beispiel eine Dichte von 55 % zu erreichen, wird bei HP eine Temperatur von etwa 1080 °C benötigt. Bei FAST hingegen wird eine Temperatur von 1060 °C benötigt, was einem Unterschied von 20 K entspricht.

TO150

Abbildung 5.3-3 (c) zeigt das Sinterverhalten von TO150. Es ist zu erkennen, dass die Verdichtungskurven für beide Sintermethoden im Anfangs- und im Zwischenstadium des Sinterns den gleichen Verlauf bis zum Erreichen der maximalen Temperatur von 1300 °C zeigen. Zu Beginn der Haltezeit weist das HP gesinterte Pulver eine relative Dichte von $ca. 87 \pm 1,5 \%$ und das FAST gesinterte von $ca. 89 \pm 1,5 \%$ auf. Durch beide Sintermethoden wird eine relative Enddichte von $95,5 \pm 1,5 \%$ erzielt, doch wird bei der Heißpresse eine etwa 5-10 min längere Haltezeit benötigt, um dieselbe Dichte zu erreichen.

5.3.2 Variation der Heizraten

Abbildung 5.3-4 stellt die relative Dichte als Funktion der Temperatur von FAST gesintertem TO150 dar. Hierbei wurden die Proben mit verschiedenen Heizraten auf 1300 °C erhitzt und für 20 min unter einem Druck von 35 MPa gehalten.

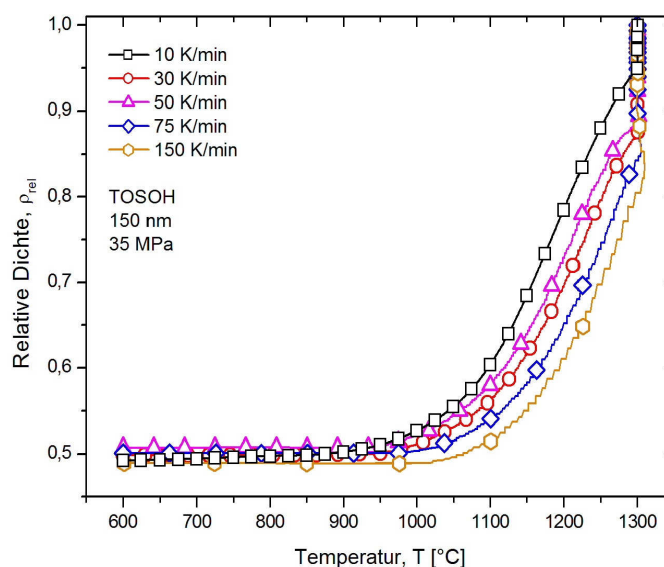


Abbildung 5.3-4 Vergleich des Verdichtungsverhaltens von FAST gesintertem TO150 mit Heizraten von 10-150 Kmin⁻¹ (1300 °C, 35 MPa, 10 min Haltezeit)

Aus Abbildung 5.3-4 kann ersehen werden, dass mit zunehmender Heizrate offenbar eine höhere Temperatur nötig ist, um dieselbe Dichte zu erreichen. In Tabelle 5.3.-1 sind zur Veranschaulichung die Temperaturen angegeben, die erforderlich sind, um eine Dichte von 60 % zu erreichen.

Heizrate	Temperatur [°C]
10	1100
30	1120
50	1140
75	1170
150	1200

Tabelle 5.3-1 Erforderliche Temperatur, um eine Dichte von 60 % von FAST gesintertem TO150 zu erreichen, in Abhängigkeit von der Heizrate

Des Weiteren kann den Kurven entnommen werden, dass nach einer Haltezeit von 10 min unabhängig von der Heizrate alle Proben eine relative Dichte von $99 \pm 1,5$ % aufweisen.

Bei der Analyse der Steigung der Verdichtungskurven $m = \frac{d\rho_{rel}}{dT}$ werden in deren linearem Bereich ähnliche Werte bestimmt. Eine Auflistung der erhaltenen Steigungen findet sich in Tabelle 5.3-2.

Heizrate [Kmin ⁻¹]	Steigung, m [10^{-3} K^{-1}]
10	$1,9 \pm 0,2$
35	$1,9 \pm 0,2$
50	$2,0 \pm 0,1$
75	$1,8 \pm 0,2$
150	$1,9 \pm 0,2$

Tabelle 5.3-2 Steigungen der Verdichtungskurven von TO150 im linearen Bereich, bestimmt aus Abbildung 5.3-3

5.3.3 Gefügeanalyse

Abbildung 5.3-5 zeigt die HREM-Aufnahmen der Gefüge von FAST und HP gesintertem TO150 bei gleicher Vergrößerung. Die Proben wurden bei 1300 °C unter einem Druck von 35 MPa mit einer Haltezeit von 10 min gesintert.

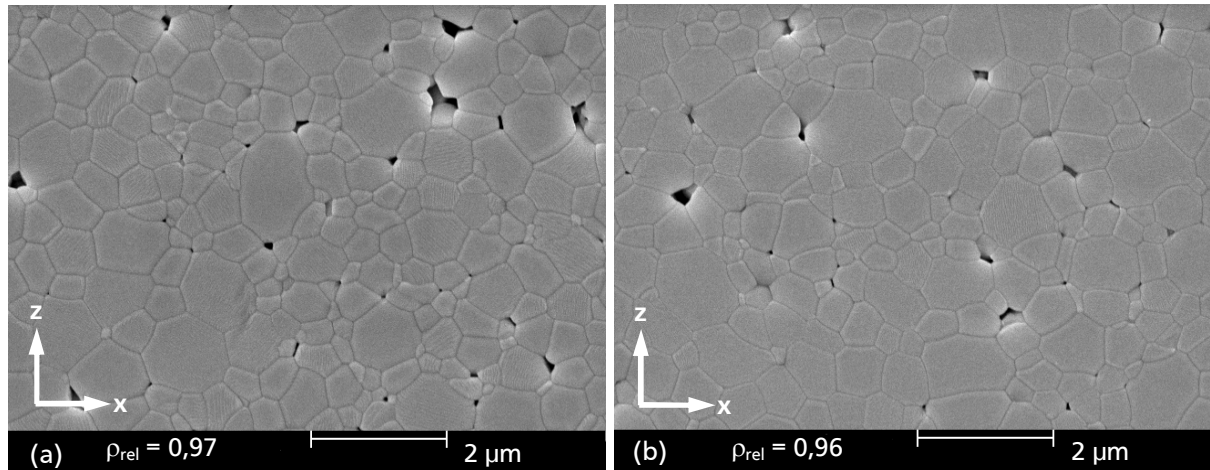


Abbildung 5.3-5 HREM-Aufnahmen von polierten und thermisch geätzten Proben mittels (a) FAST und (b) HP gesintertem TO150 (1300 °C, 10 Kmin⁻¹, 35 MPa, 10 min Haltezeit)

Es ist ein Unterschied in der Korngröße zwischen (a) der FAST ($\rho_{rel} = 0,97$) und (b) der HP gesinterten Probe ($\rho_{rel} = 0,96$) festzustellen. Ebenso ist zu erkennen, dass es keine bevorzugte Orientierung der Körner gibt, was durch die Berechnung des Streckungsgrades $G_z/G_x \approx 1$ verifiziert werden konnte.

Korngröße und Sinterpfad

In Abbildung 5.3-6 ist am Beispiel von acht TO150-Proben, die mit FAST und HP unter einem Druck von 35 MPa gesintert wurden, die normierte Korngröße als Funktion der Messposition aufgetragen.

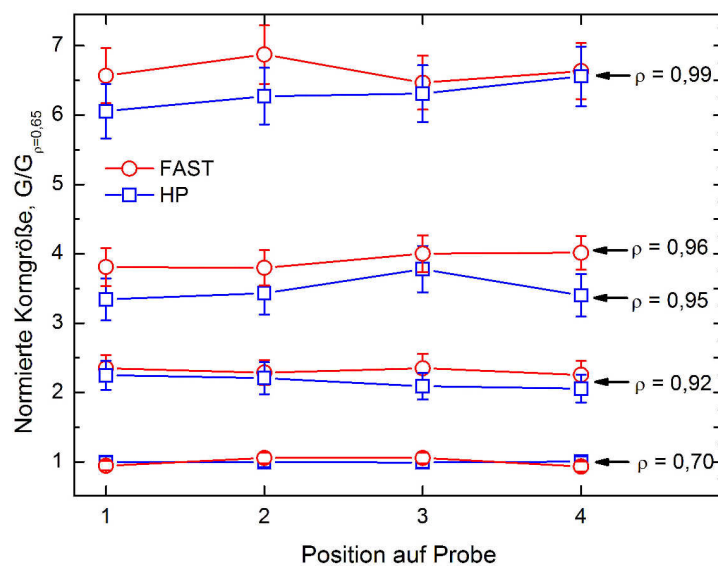


Abbildung 5.3-6 Korngröße von TO150 als Funktion der Position auf der Probe

Zur Normierung wurde die Korngröße $G = 0,190 \mu\text{m}$ bei einer relativen Dichte von 65 % zugrunde gelegt. Es ist zu erkennen, dass in dem hier gezeigten Dichtebereich von 70 % bis 99 % keine signifikanten Abweichungen der Korngrößen in Abhängigkeit von der Messposition zu finden sind. Alle in dieser Arbeit untersuchten 8YSZ-Pulver zeigten in einem Dichtebereich von 70 % bis 99 % keine bemerkenswerten Gradienten in der lokalen Korngröße, in Abhängigkeit vom Sinterverfahren.

Mit der Bestimmung der lokalen Korngröße und den daraus resultierenden Ergebnissen konnte der in Abbildung 5.3-7 gezeigte Sinterpfad, die Korngröße als Funktion der relativen Dichte, für TO150 erstellt werden. Es ist festzustellen, dass es keinen bedeutenden Unterschied im Sinterpfad bei FAST und HP gesintertem TO150 gibt. Die Korngröße bleibt bis zu einer relativen Dichte von 90 % konstant. Ab Dichten von $> 92 \%$ ist ein Anstieg in der Korngröße bis auf eine maximale normierte Korngröße von $G_n = 6,6 \pm 0,4$ (bei 1300°C , 90 min, 35 MPa) zu verzeichnen (Tabelle 5.3-3).

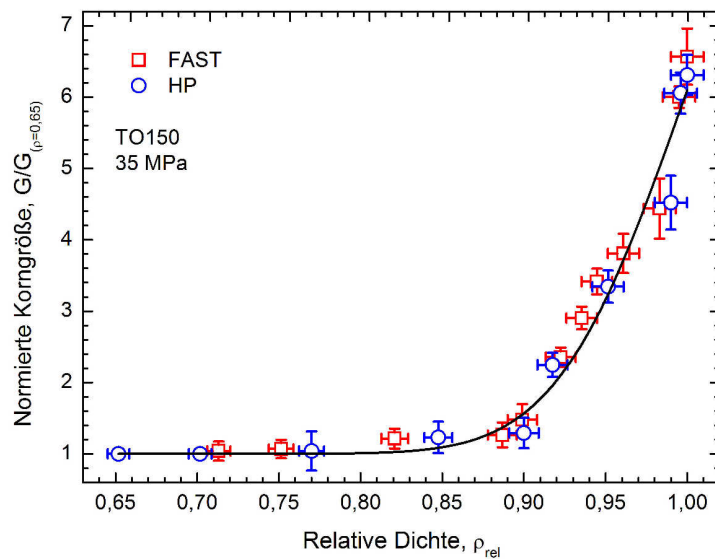


Abbildung 5.3-7 Sinterpfad von FAST und HP gesintertem TO150,
10 Kmin^{-1} , 35 MPa, Haltezeit 2-120 min

Wie zuvor beim TO150 beschrieben, wurde der Sinterpfad für NA20 und NA50 bestimmt (Abbildung 5.3-8). Zur Normierung der Korngröße wurde auch hier die Korngröße bei einer relativen Dichte von 65 % verwendet (Tabelle 5.3-3).

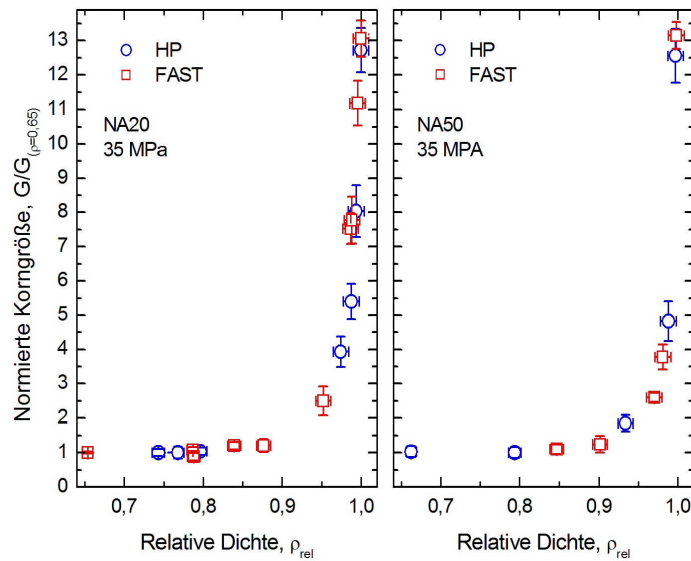


Abbildung 5.3-8 Sinterpfad für FAST und HP gesintertes NA20 und NA50,
10 Kmin⁻¹, 35 MPa, Haltezeit 2-120 min

Bei beiden Pulvern ist zu erkennen, dass diese jeweils dem gleichen Sinterpfad folgen. Auch hier ist die Korngröße konstant bis zu einer relativen Dichte von etwa 90 %. Mit weiter zunehmender Dichte setzt das Kornwachstum ein. Die maximale Korngröße wird für die Pulver NA20 und NA50 nach einer Sinterdauer von 90 min bei 1300 °C unter einem Druck von 35 MPa bestimmt. Hieraus ergibt sich bei einer Enddichte von 99 % ein maximaler Wachstumsfaktor von 13,0 (Tabelle 5.3-3).

Pulver	Korngröße [μm] ($\rho_{rel} = 0,65$)	Maximale Korngröße [μm] ($\rho_{rel} = 0,99$)	Maximaler Wachstumsfaktor ($\rho_{rel} = 0,99$)
NA20	0,090	1,17	13,0
NA50	0,190	2,47	13,0
TO150	0,190	1,25	6,6

Tabelle 5.3-3 Normierungskorngröße, maximale Korngröße und maximaler Wachstumsfaktor von NA20, NA50 und TO150, 35 MPa

Analyse der Porenorientierung und der lokalen Dichte

Die Analyse der Porenorientierung von FAST und HP gesinterten NA20-, NA50- und TO150-Proben ist in Abbildung 5.3-9 gezeigt. Hierbei ist die normierte Porenanzahl als Funktion der Ausrichtung (in Grad) dargestellt.

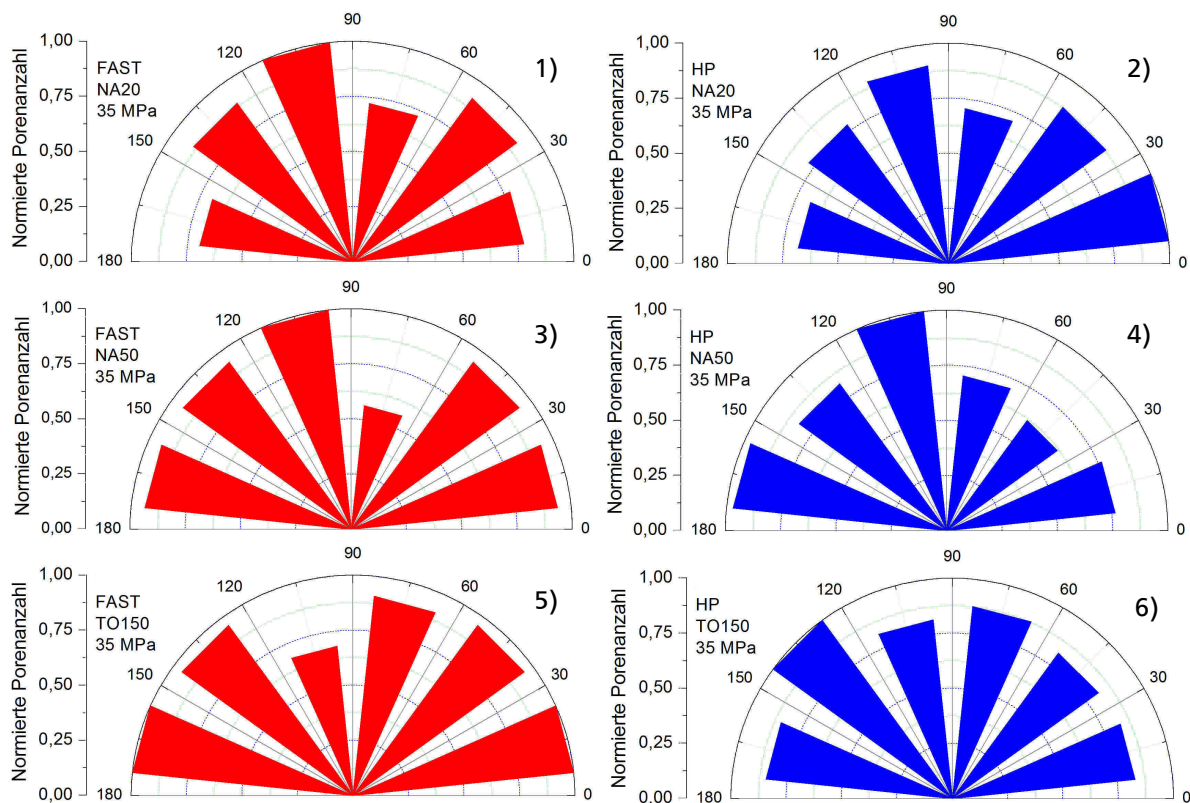


Abbildung 5.3-9 Porenorientierung von FAST und HP gesintertem NA20, NA50 und TO150 mit relativen Dichten von 1) 80 %, 2) 79 %, 3) 93 %, 4) 90 %, 5) 85 % und 6) 82 %

Hierbei wurde auf die Orientierung mit der größten Porenanzahl normiert ($P_{\text{Zahl}} = 1$). Es ist zu erkennen, dass sich keine bevorzugte Orientierung der Poren beim Sintern in FAST bzw. HP ausbildet (Abbildung 5.3-9). Ebenso zeigen die Porenorientierungen der einzelnen Messpositionen keine bevorzugte Porenorientierung.

5.3.4 Analyse des Sintermechanismus

Zur Analyse des Sintermechanismus, der während des FAST- und HP-Prozesses dominierend ist, wurde das TO150 Pulver gewählt. Alle Proben wurden mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} und einem Druck von 35 MPa, $T_{\text{max}} = 1300 \text{ °C}$ erwärmt und für 1 h gehalten.

Die Vorgehensweise zur Bestimmung von Druckexponent n , Korngrößenexponent m und der Aktivierungsenergie E_A ist mit der bereits in Abschnitt 5.2.6 an Al_2O_3 erläuterten identisch und wird hier nicht explizit ausgeführt.

Unter Verwendung von Gleichung 5.2-1 und den Randbedingungen, dass sowohl die Temperatur als auch die Korngröße konstant sind, wurde der Druckexponent n bestimmt. In Abbildung 5.3-10 ist die lineare Abhängigkeit von Proben in einem Dichtebereich von 65-85 % relativer Dichte, die sich aus der Proportionalität 5.2-1 ergibt, gezeigt. Aus den Steigun-

gen wurden ein Druckexponent von $n = 1,10 \pm 0,13$ für HP und $n = 0,94 \pm 0,08$ für FAST bestimmt.

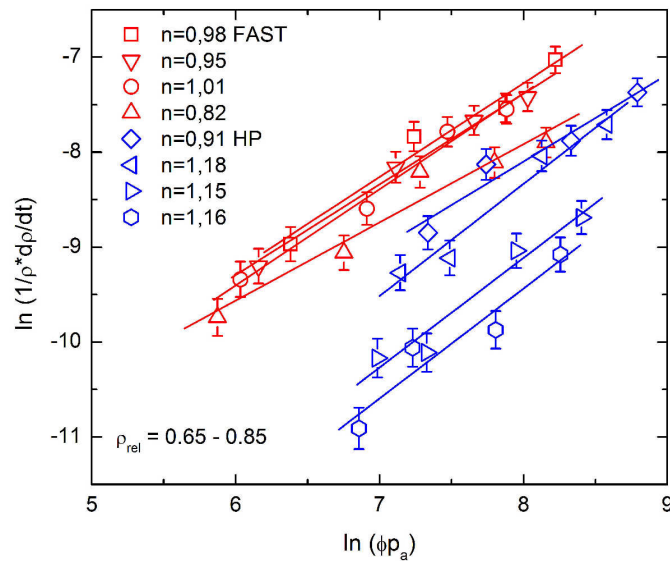


Abbildung 5.3-10 Auftragung des Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus des effektiven Drucks ϕp_e von FAST und HP gesintertem TO150

Der Korngrößenexponent m wird bei konstanter Temperatur und dem konstanten effektiven Druck ϕp_e (hier $\phi p_e = 110$ MPa) mit dem in Gleichung 5.2-2 gezeigten proportionalen Zusammenhang für TO150 berechnet. Abbildung 5.3-11 zeigt den Logarithmus der normierten Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus der normierten Korngröße.

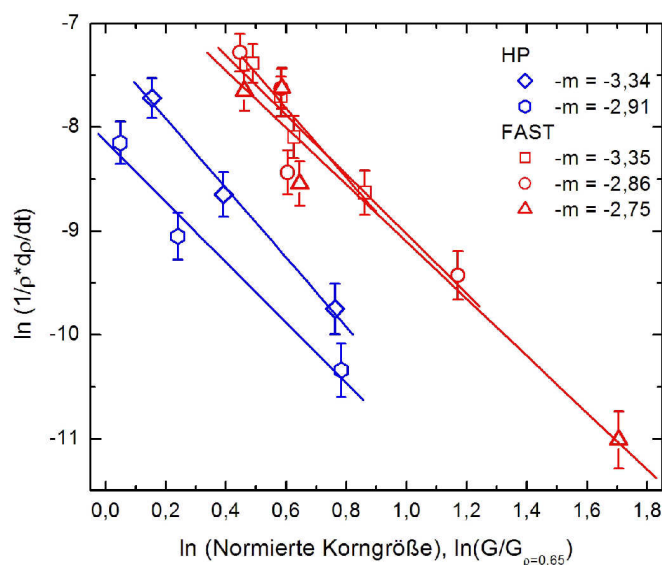


Abbildung 5.3-11 Darstellung des Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus der normierten Korngröße

Wie aus Abbildung 5.3-11 zu ersehen ist, kann ein linearer Zusammenhang erkannt werden und somit aus den Steigungen der Korngrößenexponent bestimmt werden. Hieraus ergeben sich die Werte $m = 3,13 \pm 0,25$ für HP und $m = 2,99 \pm 0,29$ für FAST.

Abschließend wurde die Aktivierungsenergie E_A von TO150 in einem Dichtebereich von 65 %-75 % für HP und 75 %-85 % für FAST berechnet. Abbildung 5.3-12 zeigt den Logarithmus der normierten Verdichtungsrate als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

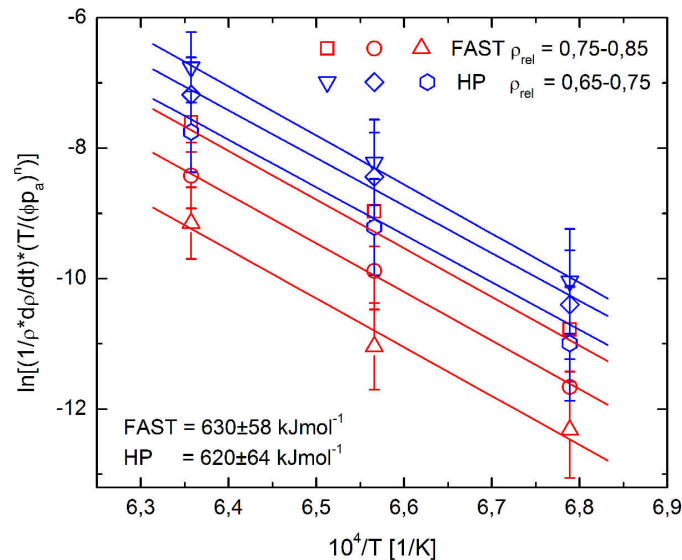


Abbildung 5.3-12 Arrhenius-Plot von FAST und HP gesintertem TO150 bei 1200 °C, 1250 °C und 1300 °C, 35 MPa, 10 Kmin⁻¹, 1 h Haltezeit

Mittels Gleichung 2.2-6 wird eine Aktivierungsenergie von $E_A = 630 \pm 58 \text{ kJmol}^{-1}$ für FAST und $E_A = 620 \pm 64 \text{ kJmol}^{-1}$ für HP bestimmt.

5.3.5 Direkter Vergleich von FAST und SPS

Vergleich des Sinterverhaltens

Um die beiden Sinteranlagen FAST und SPS vergleichen zu können, wurde das Standardpresswerkzeug der FAST-Anlage verwendet. Es wurden Sinterexperimente mit verschiedenen Modifikationen in der Temperaturmessung vorgenommen (Tabelle 5.3-4).

Kurve	Sinteranlage u. Modifikation
1	FAST; Standardpresswerkzeug Temperaturmessung: Pyrometer (Standard)
2	SPS; Standardpresswerkzeug FAST Temperaturmessung: Thermoelement
3	SPS; Standardpresswerkzeug FAST Temperaturmessung: Pyrometer

Tabelle 5.3-4 Sinteranlage und Modifikation

In Abbildung 5.3-13 sind die Verdichtungskurven als Funktion der Zeit von FAST und SPS gesintertem TO150 abgebildet. Hier entspricht $t = 1 \text{ sec}$ einer Temperatur von $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

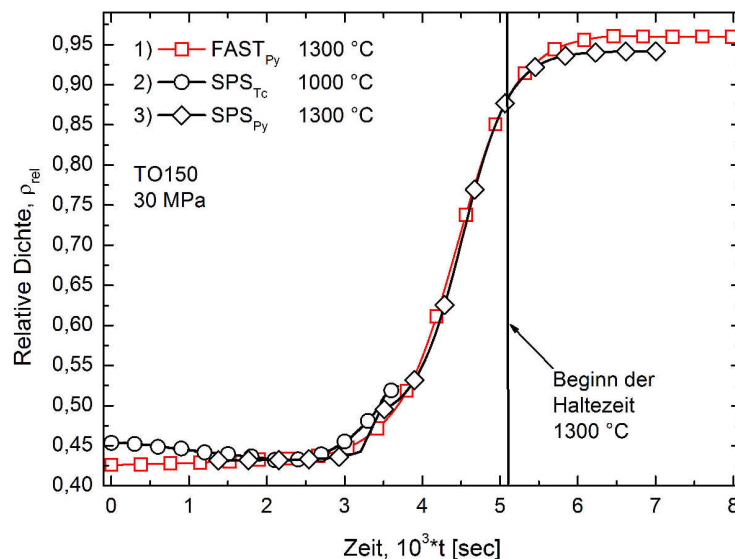


Abbildung 5.3-13 Vergleich der Verdichtungskurven von FAST und SPS gesintertem TO150

Es ist zu erkennen, dass in Abhängigkeit von der Temperaturmessung und der Sinteranlage die Verdichtung bei verschiedenen Temperaturen einsetzt. In der FAST-Anlage wird bei ca. $1035 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine relative Dichte von ca. 52 % erreicht (Abbildung 5.3-13, Kurve 1). Unter Verwendung des Thermoelements wird in der SPS-Anlage dieselbe relative Dichte bei etwa $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht (Abbildung 5.3-13, Kurve 2). Bei dem Sinterversuch in der SPS unter Verwendung des Pyrometers zur Temperaturmessung wird bei ca. $1040 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Dichte von ca. 52 % erzielt (Abbildung 5.3-13, Kurve 3). Hieraus ergibt sich ein Temperaturunterschied von $\Delta T \approx 35 \text{ K}$ zwischen Kurve 1) und 2) und zwischen 1) und 3) von $\Delta T \approx 5 \text{ K}$. Bei Erreichen der maximalen Temperatur von $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ist zu erkennen, dass das gesinterte TO150 eine Dichte von ca. 88 % mit SPS und FAST aufweist. Die maximale relative Dichte, welche mit SPS nach einer Haltezeit von 30 min erreicht wird, beträgt $94,5 \pm 1,5 \text{ } \%$. In der FAST-Anlage wird nach

einer Haltezeit von 30 min eine Dichte von ca. $96 \pm 1,5$ % erreicht. Bei beiden Sinterkurven ist nach Ablauf der Haltezeit keine weitere Verdichtung zu verzeichnen.

Vergleich der Korngröße

Die Analyse der Korngröße zeigt, dass bei gleicher Dichte und einer Haltezeit von 30 min bei 1300 °C bei einem Druck von 35 MPa die Körner bei der SPS gesinterten Probe eine normierte mittlere Korngröße von $G_n = 4,05 \pm 0,55$ aufweisen. In der FAST-Anlage besitzen die Körner unter den gleichen Bedingungen mit ebenfalls einer Haltezeit von 30 min eine normierte mittlere Korngröße von $G_n = 3,42 \pm 0,18$. Dies zeigt, dass die Korngröße bei SPS gesintertem TO150 im Vergleich zu der FAST-Probe um ca. 20 % größer ist.

5.3.6 Analyse der Diffusion von Kohlenstoff in die Probe

Bei allen drei Pulvern trat unabhängig von der Sintermethode eine Verfärbung auf. Dabei variierte die Farbe der Proben von Weiß über Grau bis Schwarz (Abbildung 5.3-14).

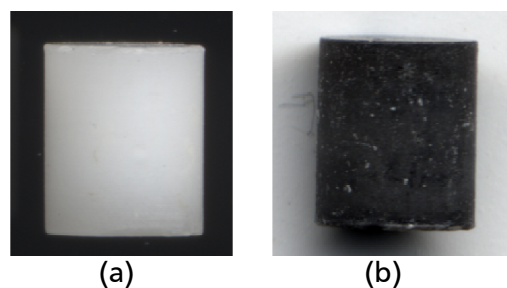


Abbildung 5.3-14 FAST gesintertes TO150 bei (a) 1200 °C, 30 min Haltezeit und (b) 1300 °C 1 h Haltezeit, 10 Kmin^{-1} und 35 MPa

Welche Farbe die entsprechenden Proben hatten, hing zum einen von der maximalen Temperatur und zum anderen von der Haltezeit ab.

Um festzustellen, ob der Kohlenstoff aus dem Presswerkzeug zur Verfärbung der Proben führt, wurden FAST, SPS und HP gesinterte TO150-Proben mittels SIMS untersucht. In Abbildung 5.3-15 ist die Zählrate c des Kohlenstoffs auf der gleichen Probenposition als Funktion der Sputtertiefe d aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass das Kohlenstoffsignal mit zunehmender Sputtertiefe von ca. 10^5 auf $1,3 \times 10^1$ für FAST, etwa 10^5 auf $1,7 \times 10^1$ für SPS und von ca. 10^4 bis auf $1,4 \times 10^1$ für HP abnimmt. Ab einer Sputtertiefe von ca. $3,1 \mu\text{m}$ bleibt das C-Signal für das HP und FAST gesinterte TO150 konstant. Das SPS gesinterte TO150-Pulver weist ein konstantes Signal ab einer Sputtertiefe von ca. $3,4 \mu\text{m}$ auf.

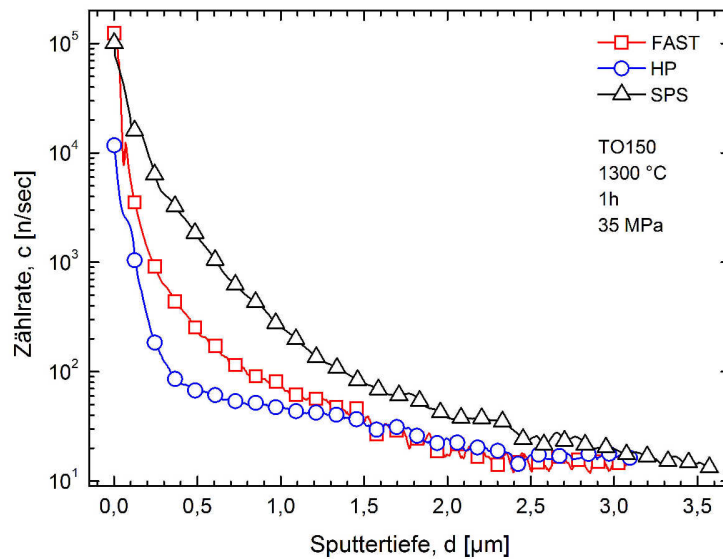


Abbildung 5.3-15 SIMS von TO150, gesintert in FAST und HP mit 1300 °C, 35 MPa und 1 h Haltezeit, SPS gesintertes TO150 1300 °C, 35 MPa und 30 min Haltezeit

Durch Addition der Sputtertiefe und dem durch die Probenpräparation abgetragenen Material wurde die Diffusionstiefe für den Kohlenstoff berechnet (Tabelle 5.3-5).

Sinter- methode	Sputtertiefe d [μm]	Abgetragenes Material [μm]	Absolute Diffusionstiefe des Kohlenstoffs [μm]
FAST	3,1	5,0	8,1
SPS	3,6	7,0	10,6
HP	3,1	6,0	9,1

Tabelle 5.3-5 Berechnete Tiefe der Kohlenstoffdiffusion in FAST, SPS und HP gesintertem TO150

Eine quantitative Aussage über die Diffusion von Kohlenstoff in den Probenkörper kann hier nicht getroffen werden, da keine Kalibrierung anhand eines Standards vorgenommen wurde.

Weiterhin wurde die Diffusionstiefe des Kohlenstoffs ortsabhängig auf der Probe gemessen (Abbildung 4.4-4). In Abbildung 5.3-16 ist zu erkennen, dass an der Position (b) eine höhere Zählrate an Kohlenstoffsekundärionen im Vergleich zu den Positionen (a) und (c) gefunden wurde. Werden diese Kurven bis auf ein konstantes C-Signal extrapoliert, findet sich für die Position (b) die größte Diffusionstiefe sowohl für FAST als auch für HP.

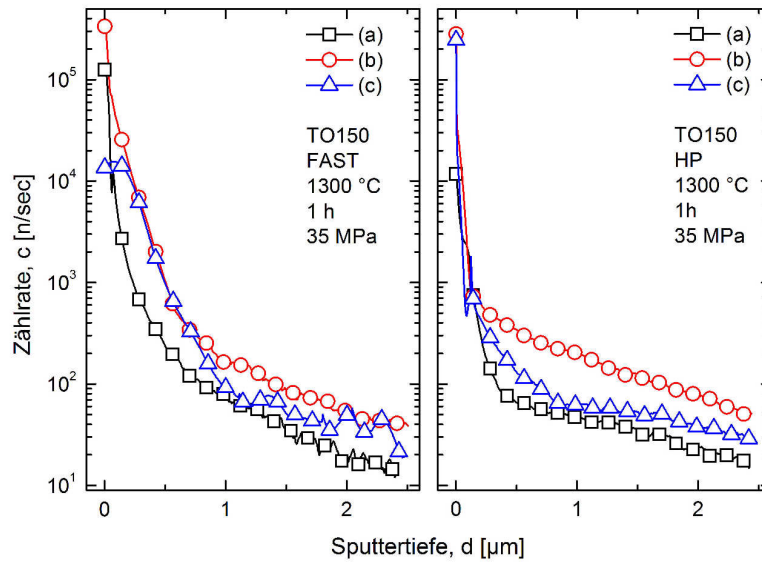


Abbildung 5.3-16 Positionsabhängige Diffusionstiefe von Kohlenstoff in (a) FAST und (b) HP gesintertem TO150, 1300 °C, 35 MPa, 1 h

5.3.7 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von 8YSZ wurde an 95 % dichten TO150-Proben, welche mit FAST, SPS und HP gesintert wurden, untersucht. Hierbei wurde die Leitfähigkeit der Proben im Vakuum bis zu einer Temperatur von 950 °C gemessen. Abbildung 5.3-17 zeigt die spezifische elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Es ist festzustellen, dass der Trend für alle Proben der gleiche ist.

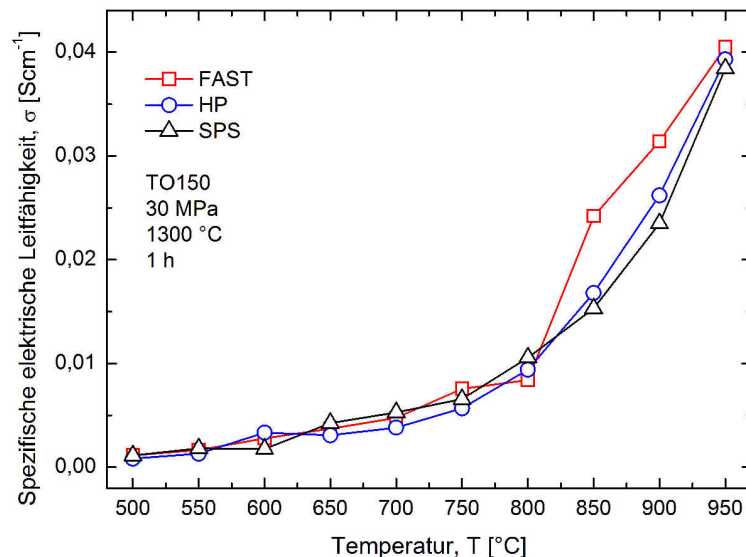


Abbildung 5.3-17 Spezifische elektrische Leitfähigkeit von FAST, SPS und HP gesintertem TO150

Die Leitfähigkeit steigt ab 500 °C mit zunehmender Temperatur an. Bei einer Temperatur von 800 °C wird für alle drei Sintermethoden eine Leitfähigkeit von ca. 0,01 Scm⁻¹ ge-

messen. Die hier maximal gemessenen Leitfähigkeiten betragen bei 950 °C 0,042 Scm^{-1} für FAST, 0,037 Scm^{-1} für SPS und ca. 0,039 Scm^{-1} für HP.

Weitere Versuche wurden mit FAST und HP gesinterten Proben gemacht, von denen die Hälfte der Probenhöhe abgeschliffen wurde. Es war kein deutlicher Unterschied in der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu den an der Oberfläche bestimmten Leitfähigkeiten zu messen.

5.4 ZnO

Charakterisierung der Pulver

Die beiden ZnO-Pulver NG20 und NA90 wurden mit dem HREM und der Lasergranulometrie untersucht. Bei der Analyse der Agglomeratgröße wurden die in Abbildung 5.4-1 dargestellten Verteilungen gemessen. Beide Pulver weisen eine monomodale Verteilung der Partikelgröße auf.

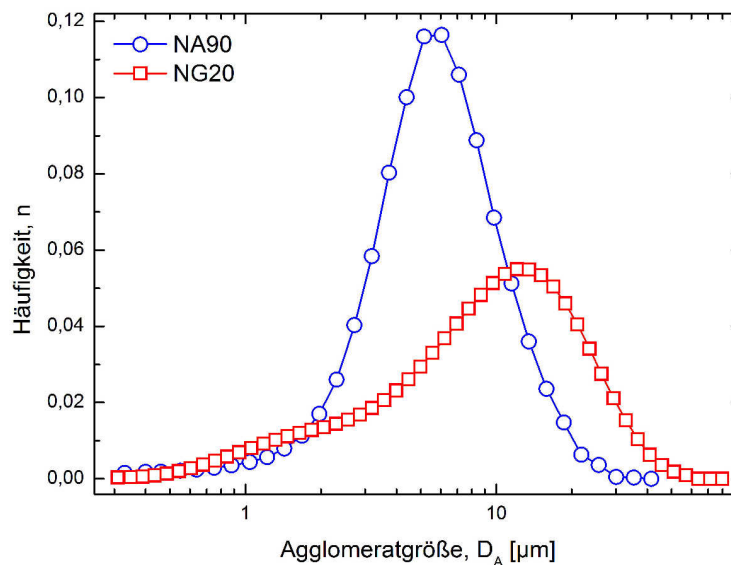


Abbildung 5.4-1 Bestimmung der Agglomeratgröße von NG20 und NA90 mithilfe der Lasergranulometrie

Hier wurde ebenfalls die Verteilung der Agglomeratgröße aus drei unabhängigen Messungen bestimmt.

Das NG20-Pulver weist Agglomerate mit einer Größe von $0,31\text{--}57,17\text{ }\mu\text{m}$ auf. Der Modalwert ($n = 0,055$) wird bei einer Partikelgröße von $12,1\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt. Die drei unabhängigen Messungen zeigten tendenziell gleiche Verteilungen, jedoch variiert die Lage des Modalwertes der Verteilung um $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$.

Das NA90 weist den Modalwert ($n = 0,116$) bei einer Agglomeratgröße von $6,06\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die gemessenen Partikelgrößen erstrecken sich in einem Bereich von $0,33\text{--}35,37\text{ }\mu\text{m}$. Drei unabhängige Messungen dieses Pulvers zeigten ebenfalls tendenziell die gleiche Verteilung. Der aus diesen Messungen bestimmte Modalwert variierte um $\pm 3\text{ }\mu\text{m}$.

Hier wurde ebenfalls anhand von HREM-Aufnahmen der Pulver nach einer Korrelation zwischen Lasergranulometrie und trockenem Pulver gesucht und gefunden (Abbildung 5.4-2).

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass Mahlzeiten von > 3 h für ZnO-Suspensionen in einer Perlmühle notwendig sind, um die Agglomerate zu zerkleinern und eine engere Agglomeratgrößenverteilung zu erreichen [84].

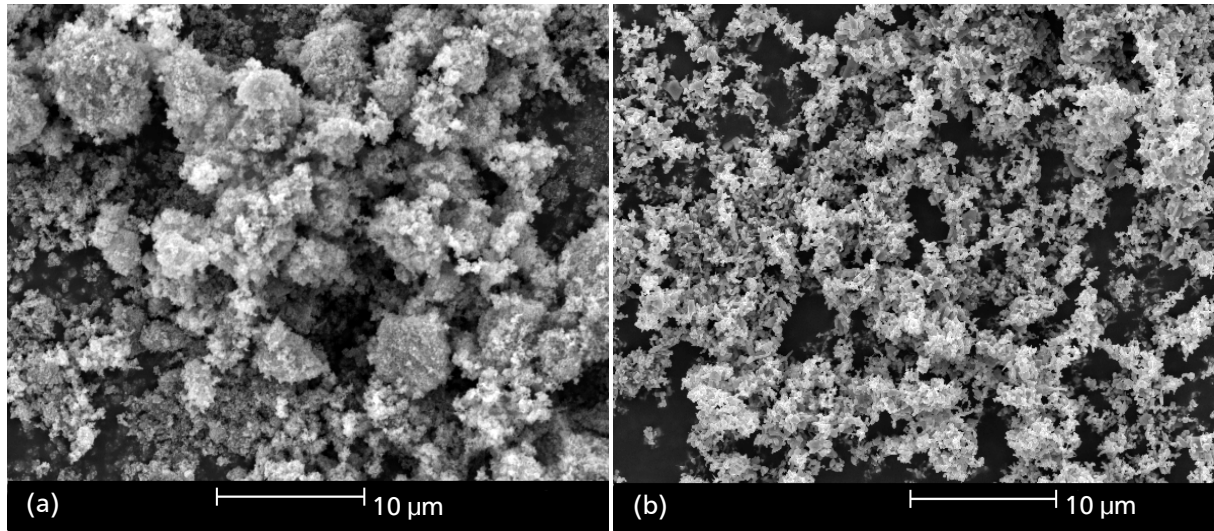


Abbildung 5.4-2 HREM-Aufnahmen der ZnO-Pulver (a) NG20 und (b) NA90

5.4.1 Sinterverhalten

Das ZnO wurde mit verschiedenen Variationen des Presswerkzeugs gesintert. Eine dieser Variationen bestand in der Änderung der Position der Temperaturmessung, wie bei den beiden Pulvern zuvor. Die andere Modifikation war, dass der elektrische Strom entweder nur durch die Probe oder das Presswerkzeug fließen konnte.

NG20

Abbildung 5.4-3 (a) zeigt die mit der Standardmodifikation der Presswerkzeuge erhaltenen Sinterkurven des NG20 bis 750°C . Der Zeitpunkt $t = 1$ sec entspricht einer Temperatur von 450°C . Es ist zu erkennen, dass die FAST-Kurve einen fast senkrechten Anstieg bis zu einer Dichte von etwa 85 % in der Verdichtungskurve aufweist und ebenso, dass vor dem Erreichen der maximalen Sintertemperatur die Enddichte erreicht wird. Die HP-Kurve in Abbildung 5.4-3 (a) zeigt im Gegensatz zur FAST-Kurve keinen sprunghaften Anstieg in der Dichte auf. Vergleichend zu FAST weist die HP-Kurve allem Anschein nach eine Verschiebung auf der Zeit- bzw. Temperaturachse von ca. 85 K zu Beginn des Sinterprozesses bis hin zu einer maximalen Verschiebung von 190 K auf. Zu Beginn der Haltezeit wird bei dem HP gesinterten NG20 ebenfalls eine Enddichte von $99 \pm 1,5$ % festgestellt.

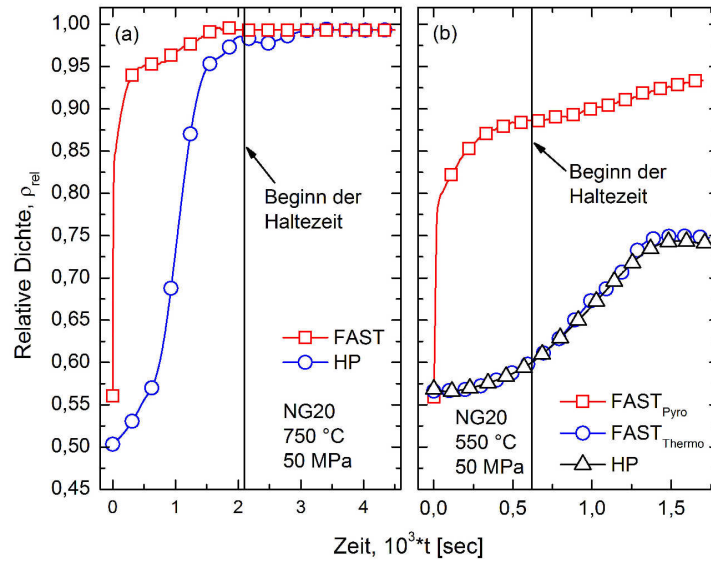


Abbildung 5.4-3 Sinterkurven von NG20 (a) Standardmodifikation T_{\max} 750 °C, 50 MPa, 10 kmin⁻¹, Haltezeit 1 h; (b) Temperaturmessung in FAST mit Pyrometer und Thermoelement und HP, T_{\max} 550 °C, 50 MPa, 10 kmin⁻¹, Haltezeit 10 min

In Abbildung 5.4-3 (b) sind weitere Sinterkurven von NG20 bis 500 °C dargestellt. Die Kurve FAST_{Pyro} wurde in der Standardmodifikation gemessen und gesteuert, ebenso die HP-Kurve. Die Kurve FAST_{Thermo} zeigt die Messung und Steuerung der Temperatur mit einem Thermoelement.

Bei FAST_{Pyro} ist ein sprunghafter Anstieg in der Dichte bei der Kontrolle mit dem Pyrometer zu verzeichnen. Die finale Dichte für das FAST_{Pyro} gesinterte Pulver ist ca. $93 \pm 1,5$ %, für das FAST_{Thermo} nahezu $75 \pm 1,5$ % und für HP etwa $74 \pm 1,5$ %. Bei FAST_{Thermo} und HP hingegen ist die Verdichtung vor dem Ende der Haltezeit abgeschlossen. Bei der FAST_{Pyro}-Kurve findet lediglich eine Verdichtung um etwa weitere 2 % bis zum Ende des Sinterexperiments statt.

NA90

In Abbildung 5.4-4 sind die Verdichtungskurven von HP und FAST gesintertem NA90 gezeigt. Hier ist die relative Dichte als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Probe wurde bis auf eine Temperatur von 750 °C unter einem Druck von 50 MPa erwärmt. Der Zeitpunkt bei $t = 1$ sec entspricht einer Temperatur von 450 °C.

Aus Abbildung 5.4-4 ist abzulesen, dass die Verdichtungskurven für HP und FAST bis zu einer Temperatur von ca. 580 °C den gleichen Verlauf zeigen. Mit zunehmender Temperatur und dem Übergang in das Zwischenstadium des Sinterns ist eine schnellere Verdichtung bei dem FAST gesinterten NA90 zu beobachten.

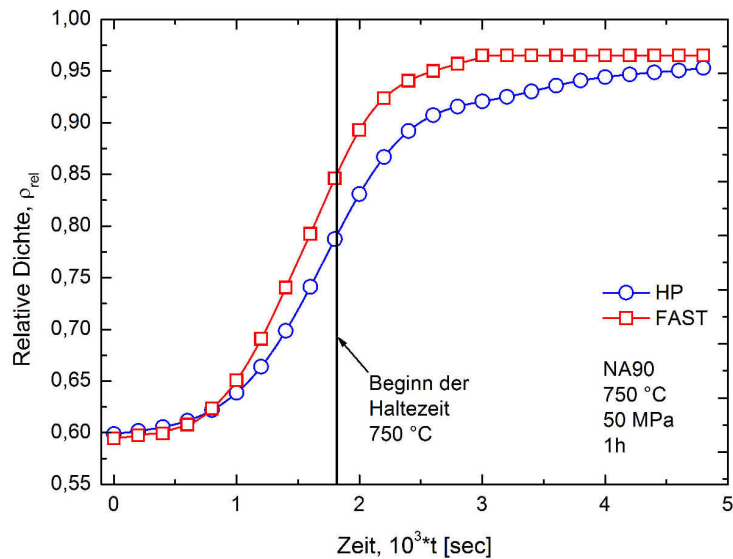


Abbildung 5.4-4 Verdichtungskurven von FAST und HP gesintertem NA90

Bei Erreichen der maximalen Temperatur von 750 °C weist das FAST gesinterte NA90 mit einer relativen Dichte von ca. 85 % eine um 5 % höhere Dichte im Vergleich zu HP (ca. 80 %) auf. Um eine Dichte von 85 % mit der HP zu erreichen, wird bei 750 °C eine Haltezeit von etwa 3,5-4 min benötigt bzw. müsste die Temperatur auf etwa 780-790 °C erhöht werden. Der maximale Dichteunterschied von 6 % wird nach einer Haltezeit von 3 min festgestellt. Dieser Dichteunterschied verringert sich während der einstündigen Haltezeit bis auf 1 %.

Elektrische Isolation der Stempel und des Pulvers von der Matrize

Bei der Isolierung der Stempel von der Matrize mittels eines Al₂O₃-Filzes (Abbildung 3.3-2) ist es nicht möglich, das System, bestehend aus Presswerkzeug und NA90-Pulver, zu erwärmen.

Elektrische Isolation des Formkörpers

In Abbildung 5.4-5 sind Verdichtungskurven von FAST gesintertem NA90 (a) mit der Standardmodifikation des Presswerkzeugs und (b) mit zwei Al₂O₃-Plättchen elektrisch isoliertem Pulver (Abbildung 3.3-1) als Funktion der Zeit aufgetragen. Das Pulver wurde mit einer Heizrate von 10 Kmin⁻¹ und unter einem Druck von 50 MPa auf die maximale Temperatur von 750 °C erwärmt.

Hier entspricht der Zeitpunkt $t = 1$ sec einer Temperatur von 450 °C. Die Kurven (a) und (b) zeigen bis zu einer Temperatur von 680 °C den gleichen Verlauf. Mit zunehmender Temperatur während der Haltezeit findet bei Kurve (a) eine leicht erhöhte Verdichtung im

Vergleich zu Kurve (b) statt. Bei Erreichen der maximalen Temperatur weist die Kurve (a) eine relative Dichte von $85 \pm 1,5$ % und Kurve (b) von $84 \pm 1,5$ % auf.

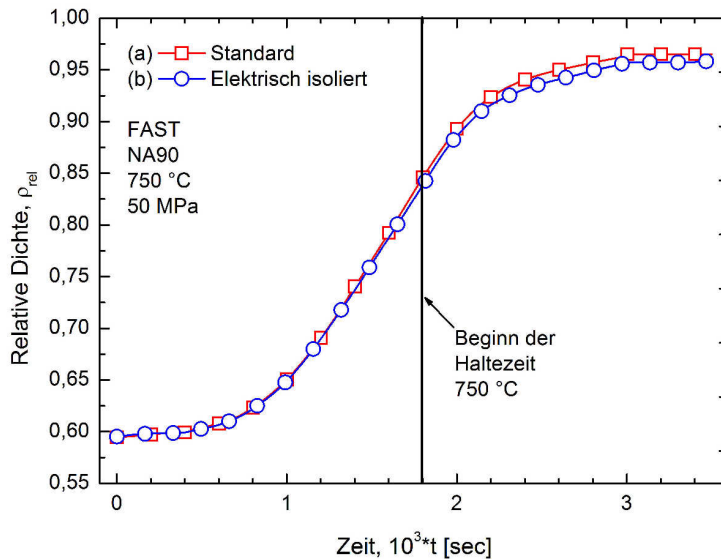


Abbildung 5.4-5 Verdichtungskurve von FAST gesintertem NA90 1) Standardmodifikation, 2) Pulver elektrisch isoliert mittels Al_2O_3 -Plättchen

Weiterhin kann aus den Graphen (a) und (b) bei einer relativen Dichte von 85 % relative Verschiebung der Kurven zueinander von 1 min, was einem $\Delta T = 10$ K entspricht, abgelesen werden. Der maximale relative Dichteunterschied von ca. 2 % zwischen beiden Kurven wird nach einer Haltezeit von ca. 12 min bestimmt. Nach einer Haltezeit von 20 min verringert sich der Dichteunterschied bis auf 1 % und ist mit einer maximalen Dichte von etwa 96 % für (b) und ca. 95 % für (a) bis zum Ende der Haltezeit konstant.

5.4.2 Gefügeanalyse

Zur Untersuchung der Gefügeentwicklung während des Sinterns in FAST, SPS und HP wurden HREM-Aufnahmen mithilfe der Linienschnittmethode und Image J analysiert. Die Proben wurden mit Temperaturen bis zu 800 °C unter einem Druck von 50 MPa und einer maximalen Haltezeit von 1 h hergestellt.

Bestimmung der Korngröße und des Sinterpfads

Auch hier wurde wie bei den Al_2O_3 - und 8YSZ-Pulvern untersucht, ob es abhängig von der Messposition Gradienten in der Korngröße gibt, doch wurden keine gefunden. Die Berechnung des Formfaktors $G_z/G_x \approx 1$ zeigte sowohl für das NG20 als auch für das NA90 keine bevorzugte Orientierung der Körner (Abbildung 5.4-6).

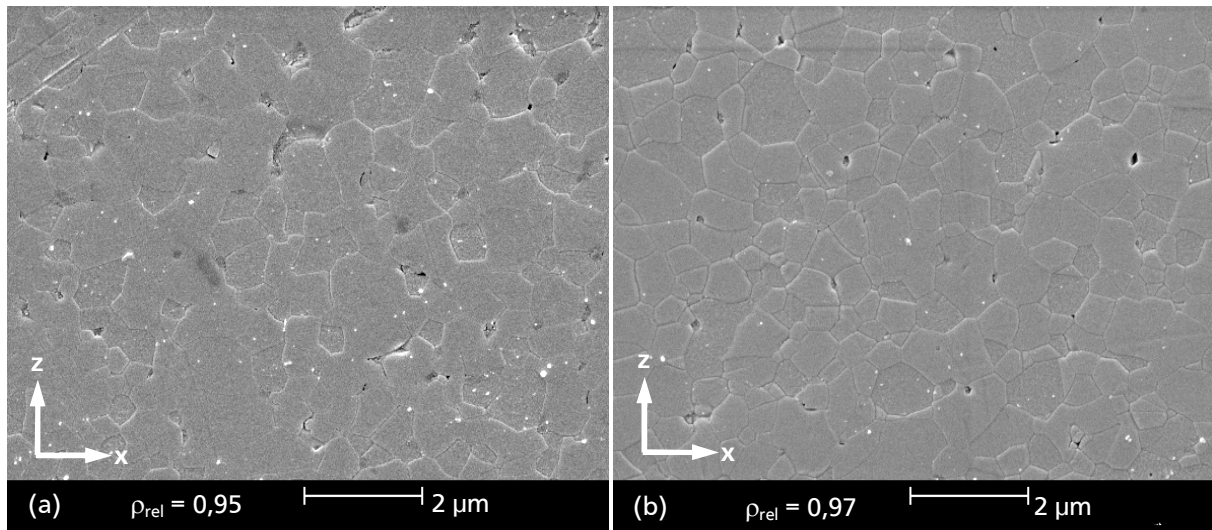


Abbildung 5.4-6 HREM-Aufnahmen des Gefüges von NA90 (a) in der FAST-Anlage (Haltezeit 15 min) und (b) in der HP (Haltezeit 75 min) gesintert bei einer Temperatur von 750 °C unter einem Druck von 50 MPa

NG20

In Abbildung 5.4-7 ist die normierte Korngröße als Funktion der relativen Dichte für NG20 aufgetragen. Zur Normierung wurde die Korngröße $G = 0,088 \mu\text{m}$ einer Probe mit einer relativen Dichte von ca. 70 %, die mit HP hergestellt wurde, verwendet.

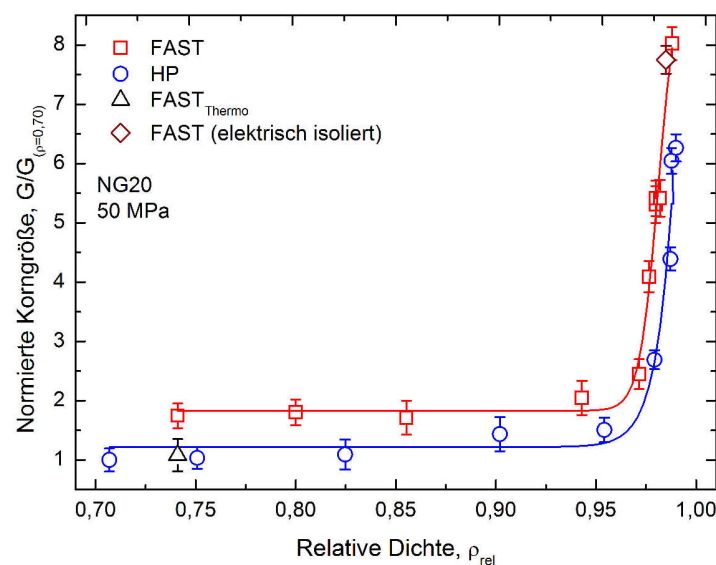


Abbildung 5.4-7 Sinterpfad von FAST und HP gesintertem NG20A90

Es ist zu erkennen, dass die Korngröße von FAST gesintertem NG20 im Vergleich zu den HP-Proben von Beginn an etwa um einen Faktor von 1,75 größer ist. Diese Differenz in der Korngröße bleibt bis zu einer Dichte von 95 % nahezu konstant. Ab Dichten größer 95 % setzt bei beiden Sintermethoden Kornwachstum ein. Es ist festzustellen, dass bei einer relati-

ven Dichte von ca. 97 % die mit HP gesinterte Probe eine normierte Korngröße von ca. 2,7 und die FAST-Probe von ca. 4,2 aufweist, was einem Wachstumsfaktor entspricht, der um 1,6 größer ist. Bei der maximal erreichbaren Dichte von 99 % zeigt die mit HP gesinterte Probe eine normierte Korngröße von ca. 6,1 und die in der FAST gesinterte eine von etwa 8,0 auf, was einem um ca. 1,3 größeren Wachstumsfaktor entspricht. Ebenso ist die Korngröße eines FAST-Experiments (Abbildung 5.4-7, FAST_{Thermo}) ohne Überhitzung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die normierte Korngröße mit ca. 1,1 kleiner ist im Vergleich zu der Messung, bei der eine Überhitzung nicht vermieden werden konnte. Ebenso ist eine FAST-Probe, die elektrisch isoliert (Abbildung 3.3-1) gesintert wurde, dargestellt (Abbildung 5.4-7 FAST elektrisch isoliert). Es ist zu erkennen, dass diese mit dem Sinterpfad für FAST korreliert.

NA90

In Abbildung 5.4-8 ist der Sinterpfad für das ZnO-Pulver NA90 dargestellt. Die mittlere Korngröße wurde bei einer relativen Dichte von 65 % mit $G = 0,32 \mu\text{m}$ normiert.

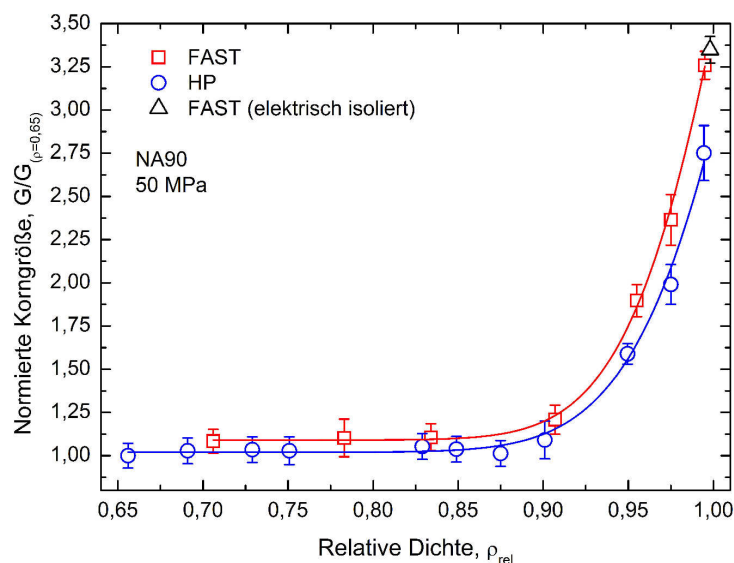


Abbildung 5.4-8 Sinterpfad von FAST und HP gesintertem NA90

Bis zu einer relativen Dichte von ca. 90 % zeigt der Sinterpfad für beide Sintermethoden, dass kein messbares Kornwachstum stattfindet. Die FAST gesinterten Proben weisen eine etwas höhere Korngröße im Vergleich zu HP auf. Mit Einsetzen des Kornwachstums zeigen die HP und die FAST gesinterten Proben ab Dichten $> 90 \%$ einen unterschiedlichen Sinterpfad. Die Körner von FAST gesintertem NA90 weisen bei vergleichbarer Dichte größere Körner im Vergleich zu denen aus der HP auf. Bei einer relativen Dichte von ca. 97 % weist die HP-Probe eine normierte Korngröße von 2 auf und die von FAST 2,4, was einem größeren Wachstumsfaktor von 1,2 entspricht. Bei der maximal erzielbaren Dichte von 99 % weist die Probe aus

der HP eine normierte Korngröße von 2,8 und die FAST-Probe von 3,3 auf. Dies entspricht, ebenso wie bei einer Dichte von 97 %, einem größeren Wachstumsfaktor von 1,2.

Analyse der Orientierung der Poren und der lokalen Dichte

Zur Analyse der Porenorientierung mit Image J wurden die unter einem Druck von 50 MPa gesinterten FAST- und HP-Proben in einem Dichtebereich von 75-85 % untersucht. Hierbei wurde die normierte Porenanzahl von NA90 und NG20 als Funktion des Winkels (in Grad) aufgetragen (Abbildung 5.4-9). Die Poren wiesen Streckungsgrade von 1,25-1,33 auf. Es ist zu erkennen, dass es bei beiden Sintermethoden und beiden Pulvern keine bevorzugte Orientierung in der Ausrichtung der Poren gibt.

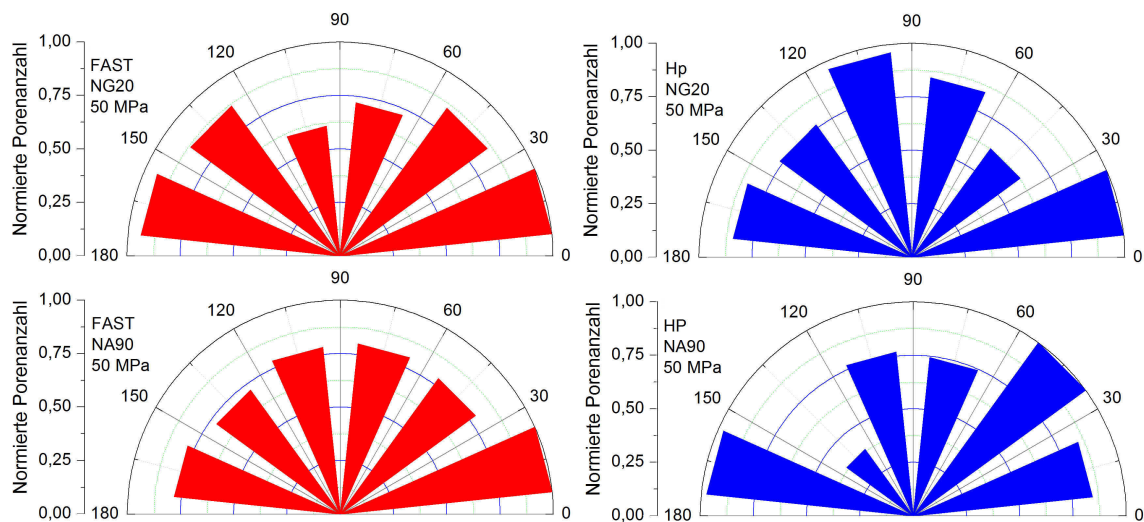


Abbildung 5.4-9 Porenanalyse von NG20 und NA90 gesintert mittels HP 1) und 3) sowie FAST 2) und 4)

Bei der Bestimmung der lokalen Dichte wurden keine von der Messposition abhängigen Unterschiede gefunden.

5.4.3 Analyse des Sintermechanismus

Die Identifizierung des Sintermechanismus wurde am NA90 durchgeführt. Wie aus den Abbildungen 5.4-4 zu erkennen, zeigt das FAST und HP gesinterte NA90 ein unterschiedliches Verdichtungsverhalten. Zur genaueren Analyse wurden der Druck- und Korngrößenexponent von NA90 sowie die Aktivierungsenergie bestimmt.

In Abbildung 5.4-10 ist die normierte Verdichtungsrate in einem Dichtebereich von 80 % bis 90 % als Funktion des effektiven Druckes doppeltlogarithmisch aufgetragen. Aus der Bestimmung der Steigung (siehe Abschnitt 5.2-6) wird für FAST ein Druckexponent von $n = 0,89 \pm 0,09$ und für HP $n = 1,1 \pm 0,03$ berechnet.

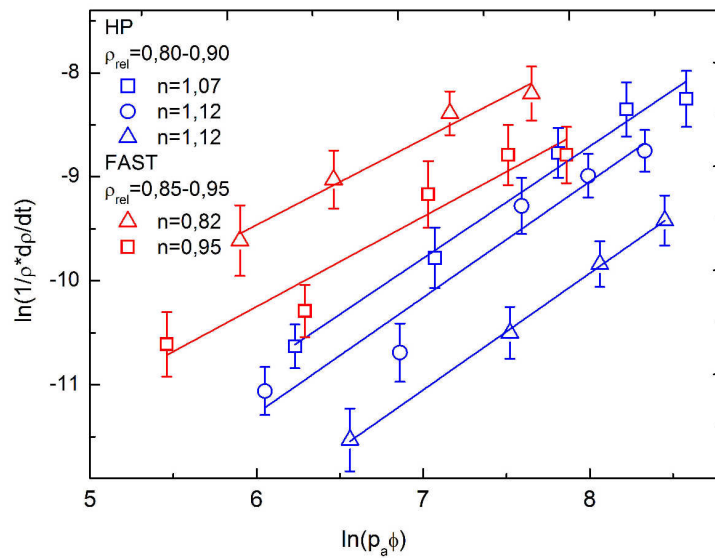


Abbildung 5.4-10 Druckexponent von FAST und HP gesintertem NA90

Zur Bestimmung des Korngrößenexponenten m wird die normierte Verdichtungsrate als Funktion der normierten Korngröße doppeltlogarithmisch aufgetragen. Hierzu wurden eine konstante Temperatur und ein konstantes Produkt aus ϕp_e (hier $\phi p_e = 155 \text{ MPa}$) angenommen. Aus den Kurven in Abbildung 5.4-11 (siehe Abschnitt 5.2-6) kann für das HP gesinterte NA90 ein Korngrößenexponent von $m = 3,06 \pm 0,18$ bestimmt werden.

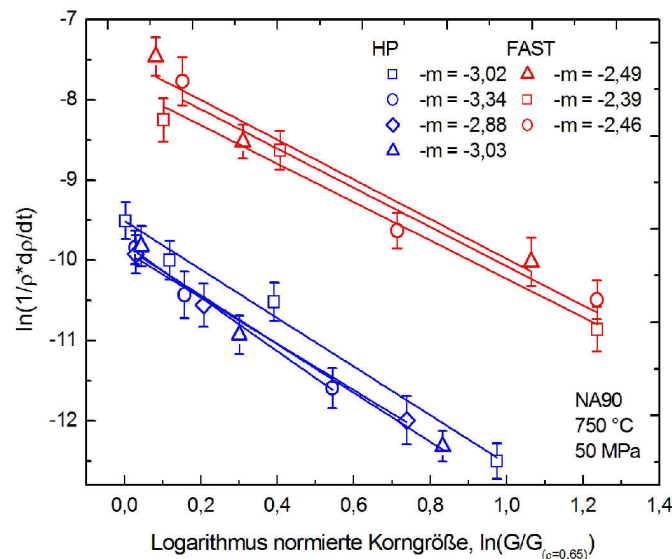


Abbildung 5.4-11 Bestimmung des Korngrößenexponenten von FAST und HP gesintertem NA90

Bei der Analyse der Kurven des FAST gesinterten NA90 ergibt sich ein Wert von $m = 2,45 \pm 0,27$.

Die Aktivierungsenergie wurde wie bei den beiden Materialien zuvor bestimmt (Abbildung 5.4-12). Es ist zu erkennen, dass die aus Steigungen berechneten Aktivierungsenergien (siehe Abschnitt 5.2.6) für FAST und HP vermeintlich unterschiedlich sind, aber relativ nahe zusammenliegen. Für FAST wird ein Wert von $215 \pm 65 \text{ kJmol}^{-1}$ und für HP $190 \pm 45 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmt.

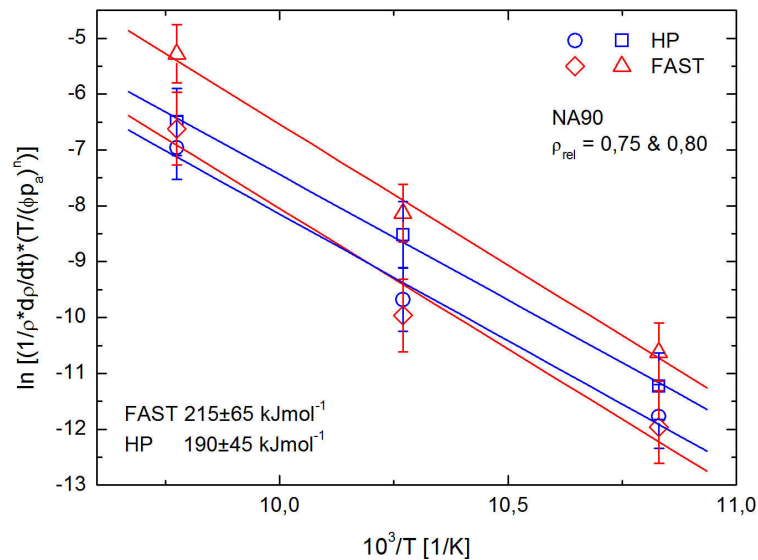


Abbildung 5.4-12 Arrhenius-Plot von FAST und HP gesintertem NA90

5.4.4 Bestimmung des E-Moduls von NA90

In Abbildung 5.4-13 ist der E-Modul als Funktion der relativen Dichte aufgetragen. Für beide Sintermethoden ist die gleiche Tendenz zu erkennen; mit steigender Dichte steigt auch der E-Modul.

Wird der Dichtebereich kleiner 75 % betrachtet, ist zu erkennen, dass der E-Modul für das FAST gesinterte NA90 größer als bei den HP-Proben ist. Bei einer relativen Dichte von ca. 60 % besitzt die FAST gesinterte Probe einen E-Modul von ca. 30 GPa, wohingegen die HP gesinterte Probe einen E-Modul von etwa 20 GPa aufweist. Mit zunehmender relativer Dichte nimmt die Differenz im E-Modul der FAST und HP gesinterten Proben ab. Bei einer relativen Dichte von etwa 85 % ist kein signifikanter Unterschied mehr zu erkennen.

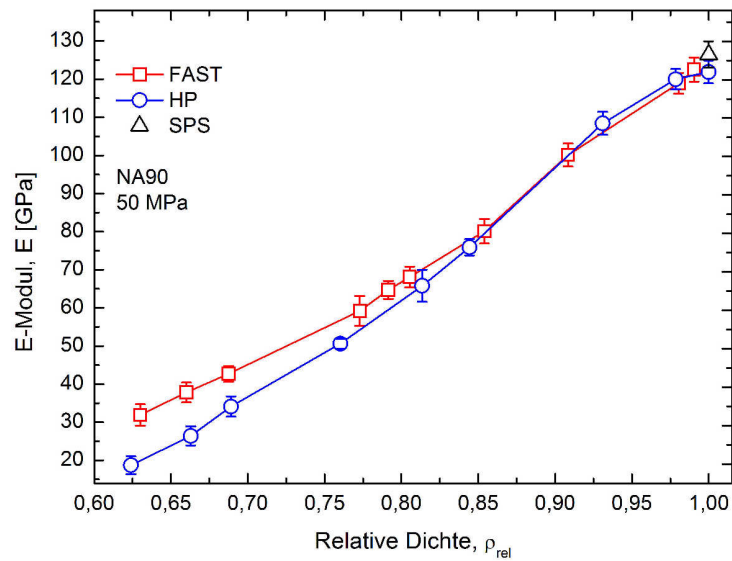


Abbildung 5.4-13 Bestimmung des E-Moduls von HP, SPS und FAST gesintertem NA90

5.4.5 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

Analyse der elektronischen Bindungsstruktur von ZnO

Mithilfe von XPS-Messungen wurden FAST und HP gesinterte NA90 Proben mit einer Dichte von 83 % untersucht. Das Spektrum der Emissionslinien in Abbildung 5.4-14 zeigt keine Unterschiede für das FAST bzw. HP gesinterte NA90 und lässt sich eindeutig ZnO zuordnen [78].

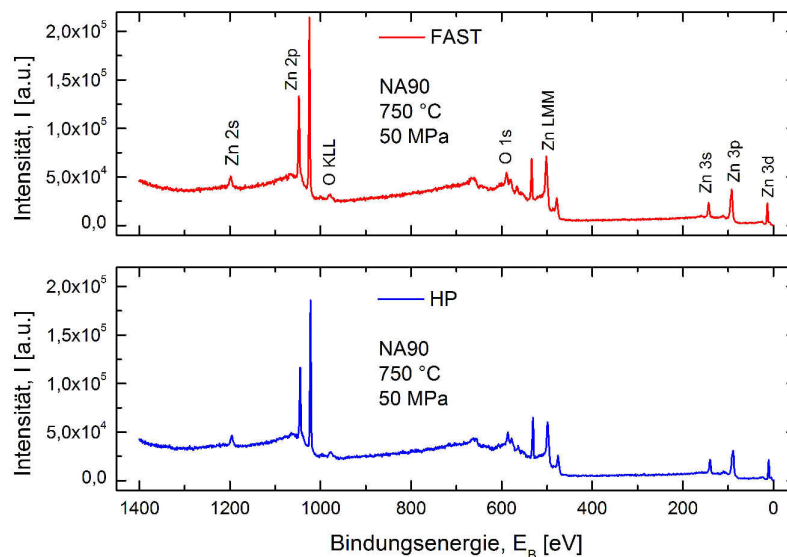


Abbildung 5.4-14 XPS-Spektrum von FAST und HP gesintertem NA90

Auch zeigen die Detailspektren von Zn2p und O1s und C1s keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen FAST und HP.

In-situ-Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes

Um zu klären, warum es Unterschiede im Sinterverhalten zwischen den mittels FAST, SPS und HP gesinterten Proben gibt und wodurch diese entstehen könnten, wurde die Änderung des elektrischen Widerstandes während des Verdichtungsvorganges untersucht. In Abbildung 5.4-15 sind die Verdichtungskurve und der elektrische Widerstand von NA90 dargestellt. Von Beginn an ist eine Zunahme in der Dichte zu verzeichnen. Ab einer Temperatur von ca. 450 °C ist eine Erhöhung in der Verdichtungsrate festzustellen. Bei Erreichen der maximalen Temperatur von 750 °C ist die Verdichtung abgeschlossen.

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes zeigt eine Abnahme ab einer Temperatur von ca. 325 °C. Unter Einbeziehen der Verdichtungskurve ist zu erkennen, dass diese Abnahme offenbar im Anfangsstadium des Sinterns beginnt. Der Widerstand sinkt während der Messung von $10^6 \Omega$ auf $2,72 \times 10^2 \Omega$ bis zu einer Temperatur von 480 °C. Ab 480 °C ist die Abnahme des elektrischen Widerstandes weniger signifikant. Bei Erreichen von 750 °C weist die Probe einen Widerstand von $2,48 \times 10^2 \Omega$ auf. Eine weitere Widerstandsänderung während der Haltezeit (5 min) ist nicht festzustellen.

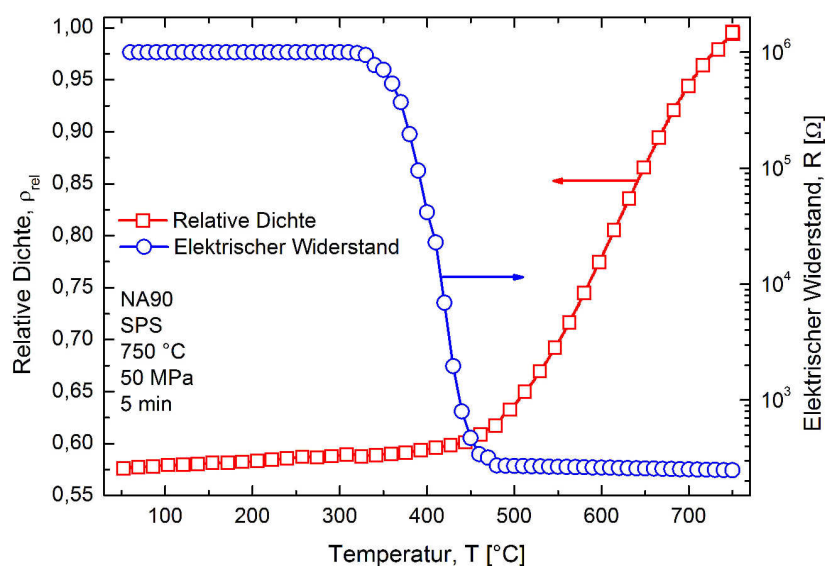


Abbildung 5.4-15 In-situ-Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes während des Sinterns mittels SPS

Im Vergleich zu dem Widerstand des Presswerkzeuges, der unter einem Druck von 50 MPa etwa $0,2\text{--}2 \Omega$ (bei RT) beträgt, ist der Widerstand der Probe noch bis zu etwa vier Größenordnungen höher.

Analyse der elektrischen Eigenschaften

Abbildung 5.4-16 zeigt die Resultate aus der 4-Punkt-Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes von FAST gesintertem NA90 bei verschiedenen Dichten.

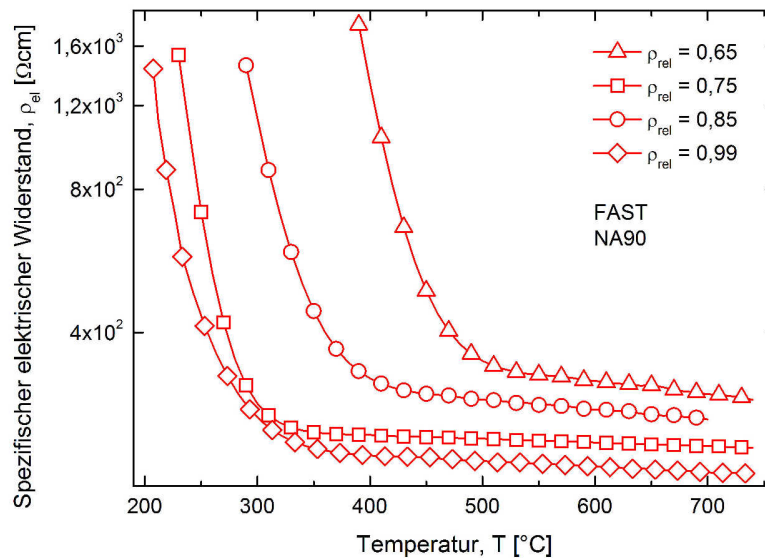


Abbildung 5.4-16 Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes von FAST gesintertem NA90 bei verschiedenen relativen Dichten

Dem Diagramm kann entnommen werden, dass der Widerstand mit Zunahme der Dichte bei derselben Temperatur geringer ist, was am Beispiel von 650 °C in Tabelle 5.4-1 gezeigt ist.

Relative Dichte	Spez. elek. Widerstand [Ωcm]
	bei 650 °C
0,65	307
0,75	269
0,85	230
0,99	207

Tabelle 5.4-1 Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Dichte von FAST gesintertem NA90 bei einer Temperatur von 650 °C

In Abbildung 5.4-17 ist die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur für NG20 und NA90 bei einer relativen Dichte von 99 % (a) und in (b) für FAST und HP gesintertes NA90 bei einer Dichte von etwa 75 % dargestellt.

Aus Abbildung 5.4-17 (a) ist zu entnehmen, dass das NG20 im Vergleich zum NA90 eine stärkere Abnahme des elektrischen Widerstandes mit zunehmender Temperatur zeigt. Bei Erreichen der maximalen Messtemperatur weist das NG20 einen spezifischen Widerstand von etwa 220 Ωcm auf und das NA90 von ca. 260 Ωcm.

Der Vergleich von FAST und HP gesintertem NA90 (Abbildung 5.4-17 (b)) zeigt, dass der Widerstand gleichermaßen für FAST und HP mit steigender Temperatur abnimmt. Jedoch ist eine relative Verschiebung der beiden Kurven zueinander zu erkennen. So sind im Vergleich zu FAST für das HP gesinterte NA90 höhere Temperaturen bei derselben Dichte notwendig, um denselben Widerstand zu erreichen. So ist zum Beispiel für FAST eine Temperatur von 410 °C notwendig, um $10^3 \Omega\text{cm}$ zu erreichen, und für HP 430 °C. Den kleinsten Widerstand weist das FAST gesinterte NA90 mit $290 \Omega\text{cm}$ und HP mit $320 \Omega\text{cm}$ auf.

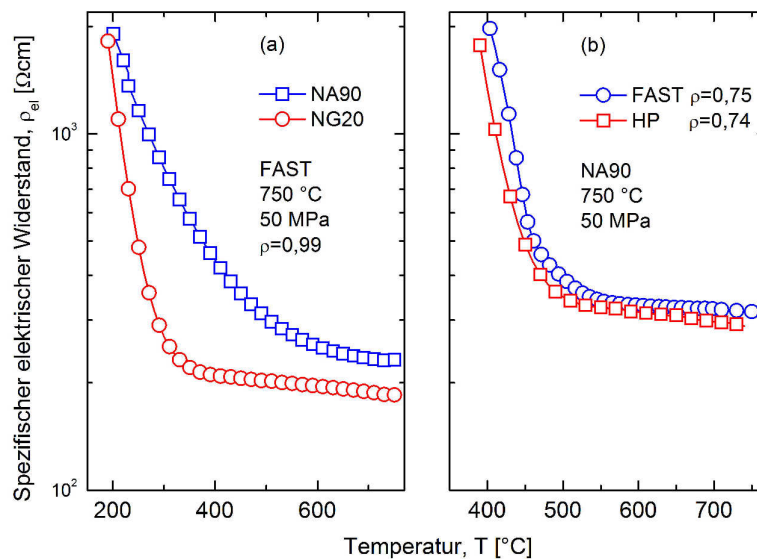


Abbildung 5.4-17 Vergleich des spezifischen elektrischen Widerstandes von (a) FAST gesintertem NG20 und NA90 sowie (b) von FAST und HP gesintertem NA90

5.4.6 Direkter Vergleich von FAST und SPS

Vergleich des Sinterverhaltens

In Abbildung 5.4-18 ist die Verdichtung als Funktion der Zeit aufgetragen. Das NA90-Pulver wurde mit 10 Kmin^{-1} unter einem Druck von 50 MPa bis auf eine Temperatur von 750°C aufgeheizt. In der SPS wurde die maximale Temperatur für 10 min und in der FAST für 25 min gehalten. Hier entspricht der Zeitpunkt $t = 1\text{ sec}$ einer Temperatur von 450°C . Die Temperatur wurde in der FAST-Anlage mit einem Pyrometer und in der SPS-Anlage mit einem Thermoelement gemessen.

Bis zu einer Temperatur von ca. 480°C zeigen beide Kurven einen ähnlichen Verlauf. Bei Temperaturen oberhalb von 480°C weist die SPS-Kurve bei derselben Sintertemperatur im Vergleich zur FAST-Kurve eine höhere Dichte auf. Bei Erreichen der maximalen Temperatur kann eine relative Dichte von 85% für FAST und 95% für SPS abgelesen werden. Bei einer relativen Dichte von 85% und einer Temperatur von 750°C kann eine Verschiebung

beider Kurven relativ zueinander von ca. 6,5 min, was einem Temperaturunterschied von $\Delta T = 65 \text{ K}$ entspricht, abgelesen werden. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Proben ist die finale Dichte. So werden mit der SPS-Anlage eine relative Enddichte von ca. 99 % erreicht und mit der FAST-Anlage selbst nach längerer Haltezeit ca. 96 %. Um bei FAST eine 99 % dichte Probe zu erhalten (mit demselben uniaxialem Druck), musste die maximale Sinter-temperatur auf mindestens 780-800 °C erhöht und für 30 min gehalten werden.

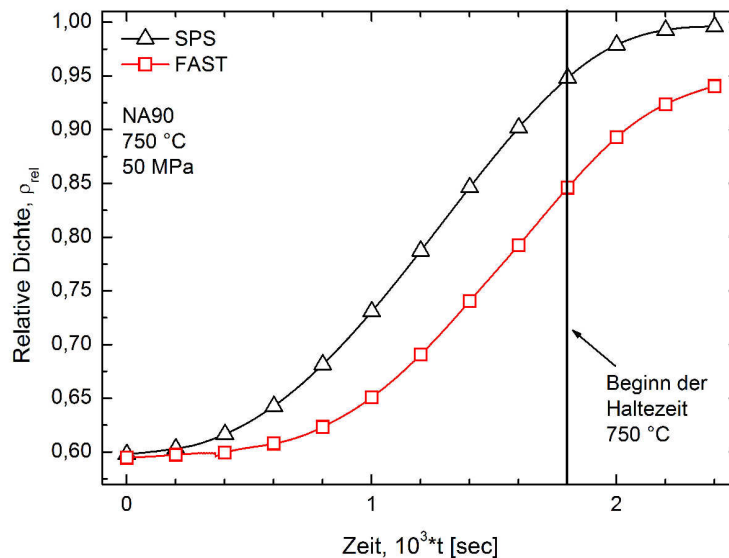


Abbildung 5.4-18 Vergleich von SPS und FAST gesintertem NA90, 750 °C, 10 Kmin⁻¹, 50 MPa

Vergleich der Korngröße

Die Bestimmung der Korngröße des mit SPS dicht gesinterten NA90 ergibt einen Wert von $G = 1,754 \pm 0,1 \mu\text{m}$, was einer normierten Korngröße von ca. $G_n = 5,5$ entspricht. Das FAST gesinterte NA90 weist hingegen eine normierte Korngröße von etwa $G_n = 3,26$ auf. Dies entspricht einem etwa 1,7-fachen Wachstumsfaktor.

Vergleich des E-Moduls

Die SPS-Probe wurde unter einem Druck von 50 MPa bei einer maximalen Temperatur von 750 °C mit einer Haltezeit von 15 min auf eine Dichte von 99 % gesintert. Es zeigt sich, dass der E-Modul der SPS gesinterten Probe im Vergleich zum E-Modul der FAST-Probe ($122,5 \pm 3,2 \text{ GPa}$) bei derselben Dichte (Abbildung 5.4-13) mit $126,5 \pm 3,5 \text{ GPa}$ um 4 GPa geringfügig höher ist.

6 Diskussion

Der Diskussionsteil dieser Arbeit untergliedert sich in drei Bereiche. In diesen werden die hier verwendeten Materialien separat diskutiert. Am Ende dieses Abschnittes wird ein Resümee aus allen Ergebnissen gezogen.

6.1 Al_2O_3

6.1.1 Analyse des TMDAR und Auswahlkriterien für die detaillierte Analyse

Um reproduzierbare und vor allem untereinander vergleichbare Proben zu erhalten, war es notwendig, dass die Gründichte so gut als möglich reproduzierbar war. Da in dieser Arbeit keine Dispergierung des TMDAR vorgesehen war, wurde untersucht, wie groß die Streuung der Agglomeratgröße im Pulver sein könnte. Es konnte gezeigt werden, dass die Lage des Modalwertes der unabhängigen Messungen um $\pm 2 \mu\text{m}$ variierte und die Messkurven einen ähnlichen Verlauf zeigen (Abbildung 5.2-2). Die Reproduzierbarkeit der Gründichte war mit $\pm 2 \%$ bei den beiden Al_2O_3 -Pulvern gleichermaßen gegeben. Die ausschlaggebenden Punkte für die Wahl des TMDAR zur Analyse des Verdichtungsmechanismus waren dessen Reinheit und Primärpartikelgröße (Tabelle 11.1-1).

6.1.2 Das Verdichtungsverhalten

Zwischen den Verdichtungskurven von HP und FAST gesintertem TMDAR und CT 3000 SG ist ein Unterschied im Verdichtungsverhalten in Abhängigkeit von der Sintermethode zu erkennen (Abbildung 5.2-3 und 5.2-4). Zur Verdeutlichung ist die Differenz der relativen Dichte aus den Sinterkurven von FAST und HP als Funktion der Temperatur (während der Heizphase) und der Haltezeit für TMDAR und CT 3000 SG aufgetragen (Abbildung 6.1-1).

Es ist zu erkennen, dass eine zunehmende Differenz in der Dichte ab etwa 900°C zu verzeichnen ist, die bis zum Erreichen der maximalen Temperatur auf ein Maximum von etwa $\Delta\rho_{\text{rel}} = 0,076$ zunimmt und während der Haltezeit aufgrund der weiteren Verdichtung im HP-Prozesses wieder abnimmt. Eine vergleichbare Tendenz, jedoch in einem geringeren Umfang ($\Delta\rho_{\text{rel}} \approx 0,03$), ist für das CT 3000 SG zu beobachten.

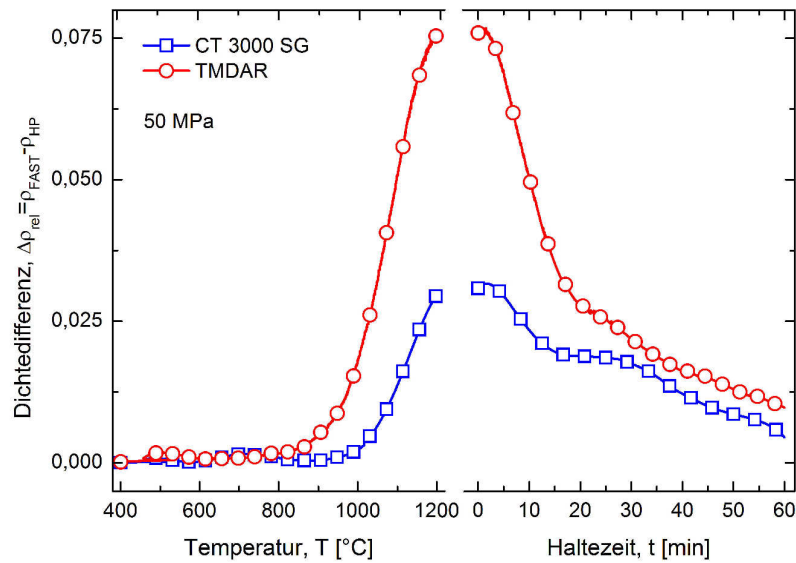


Abbildung 6.1-1 Dichtedifferenz aus der relativen Dichte von FAST und HP gesintertem TMDAR und CT 3000 SG

Um dieses Verhalten erklären zu können, muss geklärt werden, welche Einflüsse durch den elektrischen Strom bzw. das elektrische Feld oder die prognostizierte Generierung eines Plasmas in der FAST-Anlage einen Einfluss auf das Sinterverhalten haben. Ein Einfluss der Pulsform wird hier nicht angenommen [85].

Einfluss des elektrischen Stromes

Anselmi-Tamburini et al. [29] modellierten während des FAST-Experiments den Stromfluss durch das Presswerkzeug mit einer elektrisch isolierenden Al_2O_3 -Probe. Diese Berechnungen ergaben, dass mit keinem direkten Stromfluss durch das Material zu rechnen ist. Carney et al. [30] bestätigten kürzlich diese Modellberechnungen experimentell an Al_2O_3 . Bei diesem Experiment wurde zum einen das Al_2O_3 mit Bornitrid (BN) elektrisch von der Graphitmatrize isoliert und zum anderen in direktem Kontakt mit dem Presswerkzeug gesintert. Es zeigte sich, dass es keine Unterschiede im Verdichtungsverhalten von elektrisch isoliertem und nicht isoliertem Al_2O_3 gibt.

Um ein genaueres Verständnis eines Stromflusses durch die Probe zu erlangen, werden hier auch elektrisch leitende Systeme in die Betrachtung mit einbezogen. Bei einem elektrisch leitenden Mo-Si-Schichtsystem konnten Anselmi-Tamburini et al. [27] anhand von SPS-Experimenten einen Einfluss des Stromflusses auf das Diffusionsverhalten der beteiligten Spezies finden. Die Wachstumsrate der MoSi_2 -Schicht wurde deutlich gesteigert. Jedoch spielte die Stromrichtung dabei keine Rolle. Dies zeigt, dass ein direkter Stromfluss durch die Probe zu einer gesteigerten Verdichtungsrate führen kann.

Wie Abbildung 6.1-2 zeigt, weisen die normierten Verdichtungsrate sowohl für FAST als auch für HP ihre Maxima bei einem Wert von etwa $3,4 \times 10^{-4}$ auf. Es kann angenommen werden, dass, wenn wirklich Strom durch die Al_2O_3 -Probe fließen sollte, dieser im Vergleich zu dem Mo-Si-System wesentlich geringer sein sollte. Dies führt zu dem Schluss, dass der elektrische Strom keine Relevanz für die Verdichtungsrate von Al_2O_3 hat.

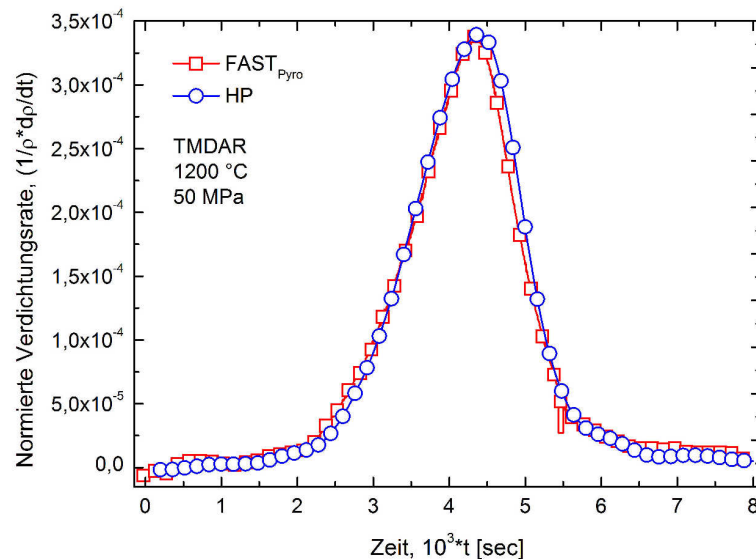


Abbildung 6.1-2 Normierte Verdichtungsrate für FAST und HP gesintertes TMDAR

Einfluss des elektrischen Feldes auf die Verdichtung

Chaim [37] versuchte, an Al_2O_3 zu zeigen, dass es prinzipiell während des FAST-Prozesses möglich ist, dass elektrische Entladungsvorgänge an den Partikeloberflächen möglich sind, die zu einer Erhöhung der Sinterrate führen. Doch ging Chaim [37] davon aus, dass zwischen zwei Partikeln eine Spannung von 10 V anliegt. Diese Spannungen wurden nicht erreicht, da während der hier unternommenen FAST-Experimente eine maximale Spannung von 5 V von der Anlage vorgegeben wurde. Bei Temperaturen von einigen Hundert Grad Celsius und einer Porosität von 30 % liegt die elektrische Durchschlagkraft von Al_2O_3 etwas unter 100 MVm^{-1} ($0,1 \text{ Vnm}^{-1}$) [34, 36]. Bei Pulverpartikeln mit einer Größe von 150 nm, die in einer 10 mm hohen Probe in einer Linie ausgerichtet sind, beträgt der Spannungsabfall zwischen zwei Partikeln $7,5 \times 10^{-5} \text{ V}$.

Somit kann geschlossen werden, dass die von verschiedenen Autoren [31, 33, 37] prognostizierten Entladungsphänomene im Al_2O_3 keine hohe Wahrscheinlichkeit haben. Dies würde zum einen mit den Resultaten von Chen et al. [24], die keinen Effekt des elektrischen Feldes fanden, und zum anderen mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen korrelieren.

Generierung eines Plasmas und Auswirkung auf die Dichte

Eine Annahme früherer Arbeiten war, dass ein Plasma generiert wird, welches wiederum zu einer Erhöhung der Sinterrate führt [26, 31]. Neuere Untersuchungen von Hulbert et al. [38, 39] nach ungewöhnlicher Strahlung während des SPS-Prozesses konnten in keinem Sinterstadium ein Generieren von Plasma und/oder Lichtbogenüberschläge bei Al_2O_3 sowie bei leitfähigen Materialien bestätigen.

Die vergleichbare Verdichtungsrate von HP und FAST gesintertem Al_2O_3 (Abbildung 6.1-2) korreliert mit diesen Beobachtungen. Somit wird hier angenommen, dass während des FAST-Prozesses kein Plasma erzeugt wird bzw. nicht in einem Maße, dass es sich auf das Verdichtungsverhalten messbar auswirkt.

Einfluss der Temperatur und des Temperaturprogramms

Eine mögliche Erklärung für den oben genannten Unterschied besteht in der unterschiedlichen Temperaturmessung und -kontrolle der beiden Sintermethoden. So ist während des FAST-Prozesses eine Überhitzung am Messpunkt der Temperatur von 110-130 °C zu verzeichnen. Dieses Überhitzen resultiert aus der Tatsache, dass zu Beginn mit einer vorgegebenen Leistung in einem Zeitraum von ca. 3 min auf 450 °C aufgeheizt wird und erst ab einer Temperatur von 400-450 °C das Pyrometer die Temperatur messen und somit kontrolliert steuern kann. Dieses Phänomen könnte die Halsbildung und das -wachstum am Anfang der Heizphase beeinflussen, was wiederum einen Einfluss auf die finale Dichte hat. Der Effekt dieser transienten Überhitzung scheint für Pulver mit feineren Partikeln größer zu sein als für gröberes Pulver, da für feinere Pulver die Diffusionsprozesse bei tieferen Temperaturen beginnen. Als Konsequenz muss ein besonderer Fokus auf das initiale Sinterstadium gelegt werden. Mikroskopische Modelle, die die Druckverteilung entlang der Kontaktfläche zweier Partikel beschreiben, zeigen, dass die Intensität der Sinterspannung mit zunehmender Halsgröße abnimmt [1]. Dies wiederum führt zu einer Verringerung der Triebkraft für die Verdichtung. Folglich verringert sich die Plattierungsrate auf Partikelebene und somit die Verdichtungsrate auf makroskopischer Ebene [1, 5]. Eine Begründung für diese Tatsache ist nach Olevsky et al. [45], dass hohe Heizraten den Verdichtungsprozess durch Verringerung der Halsvergrößerung und Glättung der Porenoberflächen steigern. Um den früheren Verdichtungsbeginn bei FAST zu erklären, wird davon ausgegangen, dass das Überhitzen am Anfang nicht nur zu einem Wachstum der Interpartikelkontakte führt, sondern eher zu einer Erhöhung der Anzahl der Sinterhalse bzw. deren Gesamtfläche. Ein weiteres Indiz auf den fördernden Einfluss auf die Verdichtungsrate liefern die Arbeiten von Oh et al. [86] und Jayaseelan et al. [87]. Diese ergaben, dass SPS gesintertes Al_2O_3 im Vergleich zu heiß

gepresstem und konventionell gesintertem bei derselben Dichte eine höhere Bruchfestigkeit aufweist. Zhou et al. [88] fanden bei ihren Arbeiten mit TMDAR ebenfalls heraus, dass eine hohe Heizrate einen positiven Effekt auf das initiale Sinterstadium hat. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den zuvor gemachten Hypothesen.

Eine direkte Untersuchung der Entwicklung der Interpartikelkontakte kann nicht in situ mit einem Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt werden. Ebenso ist eine quantitative Charakterisierung mittels HREM oder „Focused Ion Beam Tomography“ nicht möglich. Diese Einschränkungen machten es erforderlich, auf die Hg-Porosimetrie zurückzugreifen. Wie aus Abbildung 5.2-10 zu ersehen ist, weisen die FAST gesinterten Proben um 5 % kleinere Poren auf. Dies zeigt, dass es einen Unterschied im Gefüge von FAST und HP gesinterten Proben gibt.

Um eine direkte Information über die Kontaktflächen zu erhalten, wurde die Laserflash-Methode angewendet, die eine Aussage über die Gesamtfläche bzw. die Radien der Interpartikelkontakte ermöglicht. Die Änderung in der Temperaturleitfähigkeit mit der Dichte (Abbildung 5.2-11) ist auf die Änderung des Gefüges zurückzuführen, die durch die Ausbildung der Sinterhalse zu begründen ist. Gemäß vereinfachter isotroper Modelle ist bei derselben Dichte die Temperaturleitfähigkeit grob proportional zum Halsradius. Dieser Annahme liegt eine Einheitszelle mit einer konstanten Anzahl an Interpartikelkontakten zugrunde [75, 76]. Dies bedeutet, dass am Anfang des Sinterprozesses (unterhalb 800 °C) die absolute Sinterhalsfläche für die FAST-Proben im Vergleich zu den HP-Proben bei derselben Dichte höher ist.

So kann der Unterschied im Gefüge durch die Überhitzung der Probe während des Sinterns mit FAST erklärt werden. Aufgrund der Abweichung der TMDAR-Partikel von der ideal kugelförmigen Form [82] (Abbildung 5.2-1) kann weiter gefolgert werden, dass es eine größere Anzahl an Partikelkontakten ohne signifikante Erhöhung der Dichte gibt.

Unter den hier gegebenen Umständen könnten dies die vermeintlichen Vorteile der FAST-Methode im Anfangsstadium des Sinterns sein.

Einfluss der Werkzeuggeometrie

Ein weiterer Faktor, der einen Einfluss auf das Sinterverhalten haben kann, ist das in HP und FAST verwendete Presswerkzeug. Die Presswerkzeuge für FAST und HP unterscheiden sich in ihren Abmessungen (Abbildung 3.1-1). Wie aus Tabelle 11.2-1 zu entnehmen, weist der Grafit des HP- und des FAST-Presswerkzeuges eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit auf. Verschiedene Gruppen zeigten anhand von Simulationen, dass das zu sinternde Material, die Heizrate, die Geometrie sowie die Messstelle der Temperaturmessung aus-

schlaggebend für die Temperaturverteilung sind [29, 40-42]. Ebenso zeigen die Resultate aus den Kalibrierungsversuchen mit dem Pulvergemisch aus TMDAR mit Cu, dass es bei den HP-Proben 30 sec länger dauert, bis die Temperatur homogen über die gesamte Probe verteilt ist. Dies deutet darauf hin, dass die Temperaturverteilung in der FAST-Anlage nicht mit der in der HP identisch ist.

Da hier das verwendete Al_2O_3 -Pulver, der Druck, die Atmosphäre, die Heizraten und Haltezeiten identisch sind, bleibt als Variable die unterschiedliche Geometrie des Presswerkzeugs. Abbildung 6.1-3 (a) und (b) (siehe auch Abbildung 3.1-1) zeigt die Auswirkungen der Verwendung verschiedener Werkzeuggeometrien auf das Sinterverhalten.

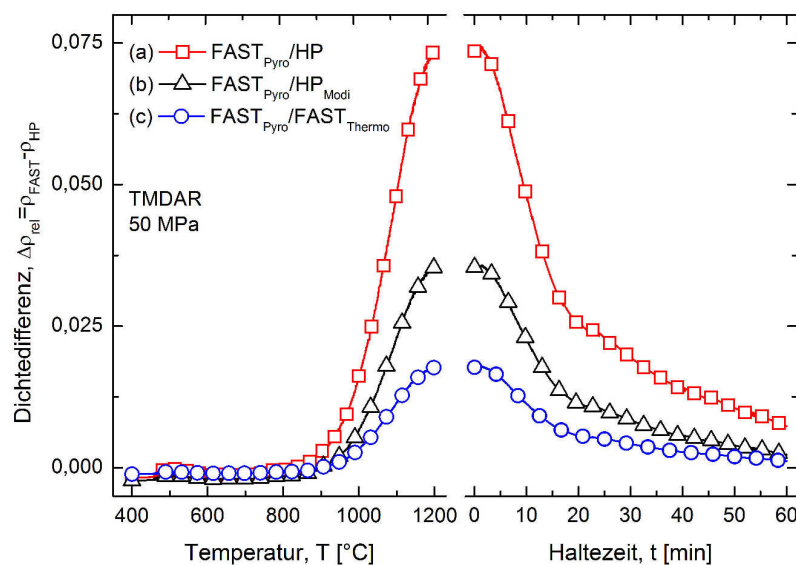


Abbildung 6.1-3 Variation der Messstelle der Temperatur bei FAST und der Presswerkzeuggeometrie bei HP

Kurve (b) zeigt die Dichtedifferenz zwischen FAST und HP unter Verwendung des kompakteren FAST-Presswerkzeuges in der HP. Im Vergleich zwischen Kurve (a) und (b) ist zu erkennen, dass

1. die Dichtedifferenz erst bei anscheinend höheren Temperaturen auftritt
2. die Dichtedifferenz geringer ist
3. der Unterschied in der Enddichte geringer ist

In der Arbeit von Räthel et al. [42] wurde der Einfluss der Matrizenwandstärke auf die Temperaturverteilung des FAST-Presswerkzeugs an elektrisch isolierendem Siliziumnitrid simuliert. Es wurden Unterschiede in der Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Wandstärke der Matrize gefunden. Dies korreliert mit den hier gefundenen Ergebnissen (für FAST

und HP) bei der Verwendung eines Presswerkzeuges mit unterschiedlichen Dimensionen der Matrice.

Einfluss der Temperaturmessung und -kontrolle

Bei der Verwendung eines Thermoelements zur Temperaturmessung während des FAST-Experiments anstatt eines Pyrometers ist ebenfalls ein Unterschied in der Dichte zu erkennen (Abbildung 6.1-3 Kurve (c) und Abbildung 3.1-1). Sollten die Messpositionen der Temperatur gleichwertig und dies der einzige Unterschied sein, so dürfte es keine Dichtedifferenz geben. Hierfür können in diesem Fall zwei Gründe angeführt werden. Der erste Grund ist, dass sich die lokale Temperatur offenbar unterscheidet [29, 40]. Anselmi-Tamburini et al. [29] simulierten die Stromdichte im Presswerkzeug und die daraus resultierende Temperaturverteilung anhand von Al_2O_3 . Es wurde berechnet, dass an dem Übergang Stempel/Matrice die höchste Stromdichte herrscht und somit auch die höchsten Temperaturen. Dies kann ebenfalls aus den Kalibrierungsmessungen entnommen werden (Abbildung 5.1-1 (b)). Es zeigte sich, dass die benötigte Temperatur zum Schmelzen des Cu zuerst am Übergang zwischen Stempelfläche-Folie-Matrice erreicht wird. Bei einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} kann davon ausgegangen werden, dass es keine signifikanten Temperaturgradienten im Presswerkzeug gibt bzw. sich diese aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Graphits im Vergleich zu der Al_2O_3 -Probe in einem kürzeren Zeitraum ausgleichen. Weiterhin wurde während der Haltezeit je nach Positionierung des Messinstrumentes für die Temperatur ein konstanter Unterschied von bis zu 60 K gefunden [89].

Doch kann nicht alleine die Messposition der Temperatur für das unterschiedliche Sinterverhalten angeführt werden. Es muss noch mit in Betracht gezogen werden, dass die Überhitzung am Anfang des Sinterprozesses vermieden wurde. Somit entfällt der oben als verdichtungsfördernd genannte Einfluss auf das initiale Stadium des Sinterns, was ebenfalls zu der Änderung in der Dichtedifferenz (Kurve (c)) beitragen kann.

6.1.3 Analyse des Verdichtungsmechanismus

Der direkte Vergleich von FAST und HP gesintertem elektrisch isolierendem Al_2O_3 zeigt in der Tendenz bis zum Erreichen der maximalen Temperatur von 1200°C keine signifikanten Unterschiede im Verdichtungsverhalten. Zur Identifizierung des dominierenden Sintermechanismus müssen der Druckexponent und der Korngrößenexponent bestimmt werden. Aus Abbildung 5.2-12 ergab sich ein Wert für den Druckexponenten von $n = 1$. Dieser Zahlenwert ist mit Gitter-, Korngrenzdiffusion oder viskosem Fließen verknüpft (Tabelle 2.3-1). Aufgrund der hohen Reinheit des TMDAR kann davon ausgegangen werden, dass sich keine

Glasphase während des Sinterns bildet. Dies erlaubt die Annahme, dass viskoses Fließen ausgeschlossen werden kann. Zur weiteren eindeutigen Identifizierung wurde aus der Auswertung der Kurven aus Abbildung 5.2-13 der Korngrößenexponent mit $m \approx 3$ bestimmt. Mit den Werten $n = 1$ und $m = 3$ kann geschlossen werden, dass der dominierende Verdichtungsmechanismus die Korngrenzdiffusion ist [1]. Wang et al. [90] postulierten für submikrokristallines Al_2O_3 , dass bis zu einer Temperatur von 1400°C die Korngrenzdiffusion der Hauptmechanismus für die Verdichtung ist. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie für beide Sintermethoden ergab einen Wert von ca. 430 kJmol^{-1} (Abbildung 5.2-14). In der Literatur sind Aktivierungsenergien für Korngrenzdiffusion von etwa $400\text{-}630 \text{ kJmol}^{-1}$ zu finden [76]. Für die Verdichtung von reinem Al_2O_3 fanden Wang et al. [90] eine Aktivierungsenergie von 440 kJmol^{-1} . Hillmann et al. [13] untersuchten das Verdichtungsverhalten von Al_2O_3 bis zu einer Temperatur von 1300°C und fanden bei ihrem Vergleich zwischen Experiment und Modellrechnung, dass ein Wert von 440 kJmol^{-1} als Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion zur besten Übereinstimmung führte. Ebenso fanden Raether et al. [91] mit Heizraten von $5\text{-}20 \text{ Kmin}^{-1}$ und bei uniaxialen Drücken bis 6 MPa eine Aktivierungsenergie von 450 kJmol^{-1} für heiß gepresstes Al_2O_3 . Coble et al. [6, 10] zeigten, dass bei den hier verwendeten moderaten Drücken Diffusionsprozesse die Hauptmechanismen während der Verdichtung in Al_2O_3 sind. Diese Aussage, dass in dem hier verwendeten Temperaturbereich Korngrenzdiffusion der dominierende Verdichtungsmechanismus ist, kann durch die Deformationskarte für Al_2O_3 weiterhin verifiziert werden [92].

Während des FAST-Prozesses kann kein Einfluss einer intrinsischen Joule'schen Erwärmung aufgrund eines direkten Stromflusses durch die Probe auf das Sinterverhalten gefunden werden. Es ist davon auszugehen, dass in dem hier betrachteten Temperaturbereich kein Strom durch den Al_2O_3 -Formkörper fließt. Es ist wahrscheinlicher, dass der Strom aufgrund der wesentlich besseren elektrischen Leitfähigkeit des Grafits lediglich durch das Presswerkzeug fließt [34, 35]. Ebenso kann keine Auswirkung von Lichtbögen oder Plasma, die das Verdichtungsverhalten signifikant beeinflussen sollen, gefunden werden [26, 38, 39]. Ferner kann eine Förderung eines anderen Verdichtungsmechanismus, wie Diffusion durch eine geschmolzene Oberfläche oder plastische Deformation, nicht bestätigt werden [26, 93, 94]. Groza et al. [31] und Shen et al. [85] nehmen an, dass die Oberfläche von AlN- bzw. Al_2O_3 -Partikel durch elektrische Entladungen von Adsorbaten bzw. Hydroxiden gereinigt wird und dies die Verdichtungsrate steigert. Diese Annahme kann hier ebenfalls nicht bestätigt werden, oder ist so gering, dass es keine erkennbaren Auswirkungen auf das Sinterverhalten gibt. Ebenso können die Annahmen von Mishra et al. [95], dass ein gepulster Strom zu einer Steigerung der Verdichtung führt, nicht bestätigt werden.

6.1.4 Variation der Heizrate

Die Auswirkung der Heizrate auf das Verdichtungsverhalten, dass der Beginn der Verdichtung zu anscheinend höheren Temperaturen verschoben ist, ist aus Abbildung 5.2-5 ersichtlich (Tabelle 5.2-2). Der Grund hierfür ist, dass die Diskrepanz zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur mit steigender Heizrate zunimmt, was durch Finite-Element-Simulation gezeigt werden konnte [28, 29]. Nichtsdestoweniger sind die Steigungen im linearen Bereich der Kurven in Abbildung 5.2-5 als nahezu gleich anzusehen (Tabelle 5.2-3). Eine konstante Steigung ist typisch für Experimente mit konstanter Heizrate, vorausgesetzt die Abweichung in der Temperaturmessung ist in dem hier betrachteten Bereich unabhängig von der Temperatur [1]. Weiterhin ist der Diffusionsmechanismus durch die Temperatur und Partikelgröße vorgegeben (Abbildung 2.3-3). Dies bedeutet, dass die Verdichtungsmechanismen bis zu einer Heizrate von 150 Kmin^{-1} als nahezu unabhängig von der Heizrate angesehen werden können. Die geringsten Steigungswerte für die beiden höchsten Heizraten können der thermischen Abweichung in der Temperaturmessung zugeordnet werden. Grundsätzliche Probleme bei der Analyse von Sinterexperimenten mit hohen Heizraten sind die Temperaturgradienten und die Diskrepanz zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur in der Probe. Die Auswirkungen der Heizraten auf die Enddichte und das Verdichtungsverhalten werden kontrovers diskutiert. Stanciu et al. [43] fanden bis zu einer Temperatur von $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und Haltezeiten von 2 min, dass die Enddichte von Al_2O_3 unabhängig von der Heizrate ($50\text{-}700 \text{ Kmin}^{-1}$) ist. Wang et al. [96] dagegen fanden bei ihren Versuchen mit Al_2O_3 bis zu einer Temperatur von $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dass ab Heizraten größer 50 Kmin^{-1} bei den Proben schon vor dem Ende der Haltezeit keine weitere Verdichtung mehr stattfand. Zhou et al. [44] hingegen fanden bei ihren Arbeiten bis zu einer Temperatur von $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit TMDAR, dass bei einer Heizrate von 50 Kmin^{-1} eine um 2,4 % höhere Dichte im Vergleich zu Experimenten mit einer Heizrate von 300 Kmin^{-1} erreicht wird. Allerdings wurde in diesen Experimenten eine Haltezeit von 0 min verwendet.

In den hier durchgeführten Versuchen erreichen alle Proben nach einer Haltezeit von 10 min eine finale Dichte von etwa 99 %, unabhängig von der Heizrate. Die hier erhaltenen Ergebnisse korrelieren am besten mit den Resultaten von Stanciu et al. [43]. Weiterhin ist anzumerken, dass die experimentellen Bedingungen zwischen Stanciu et al. [43] und den hier unternommenen Experimenten am besten übereinstimmen. Ein weiterer Punkt ist die Überhitzung beim Übergang von der Heizrampe in die Haltezeit. Diese Überhitzung nimmt, wie in Abbildung 6.1-4 gezeigt, mit zunehmender Heizrate zu. Eine höhere Überhitzung hat zur Folge, dass eine erhöhte Temperatur länger auf die Probe einwirkt. Dies verändert die Tempera-

turhistorie der Probe und ein Vergleich ist nicht mehr trivial, ohne Kenntnis über das genaue Temperaturprogramm.

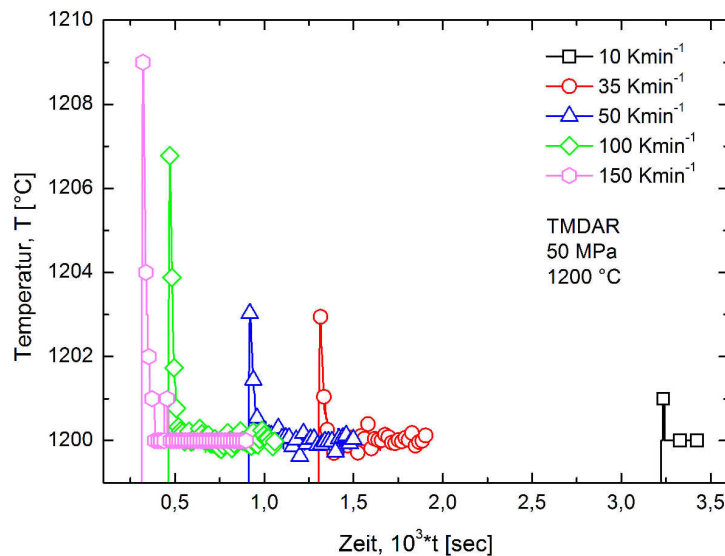


Abbildung 6.1-4 Überhitzung bei verschiedenen Heizraten von FAST gesintertem TMDAR

Ebenso ist die Haltezeit ein wichtiges Kriterium. So werden zu kurze Haltezeiten gewählt, die nicht gewährleisten, dass die gesamte Probe der maximalen Temperatur ausgesetzt war [29].

Experimente von Wang et al. [96] und Modellrechnungen von Olevsky et al. [45] zeigen, dass die Verdichtungsraten mit zunehmender Heizrate ansteigen. Weiter kann aus diesen Arbeiten entnommen werden, dass sich das Maximum der Verdichtungsrate zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Diskrepanz zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur nimmt mit dem Erhöhen der Heizrate zu, wie Simulationen gezeigt haben [28, 29, 42]. Daraufhin drängt sich die Frage auf, ob die Temperaturverteilung in der Probe bei gleicher Heizrate vergleichbar mit zuvor gemachten Experimenten ist. Wie schnell sich die Temperatur homogen verteilt, ist unter anderem abhängig von der Koordinationszahl der Partikel, der Porenform und -anordnung und den thermischen Eigenschaften des Werkstoffes [5, 97].

6.1.5 Gefügeanalyse

Der Sinterpfad

Wie in Abbildung 5.2-6 zu erkennen ist, gibt es keine bevorzugte Orientierung der Körner $G_z/G_x \approx 1$ oder anormales Kornwachstum [1]. Wang et al. [96, 98] fanden bei SPS gesintertem Al_2O_3 bei einer Heizrate von 20 Kmin^{-1} , 20-40 MPa, einer maximalen Temperatur von 1550 °C und einer Haltezeit von 10 min, dass die Körner eine bevorzugte Orientierung und anisotropes Kornwachstum aufweisen. Ebenso konnten Roy et al. [99] für heiß gepresstes

Al_2O_3 mit uniaxialen Drücken von 10-50 MPa zeigen, dass anisotropes Kornwachstum ab 1550 °C beginnt und stärker von der Temperatur als von der Haltezeit und dem mechanischen Druck abhängt. Dies weist ebenfalls darauf hin, dass es kein ausgeprägtes Korngrenzgleiten gibt (siehe Abbildung 2.3-2). Bei Sinterexperimenten mit FAST bzw. SPS und Temperaturen, die tiefer 1550 °C sind, wurde bis dato kein anisotropes Kornwachstum berichtet [43, 44, 84, 88]. Ein weiterer Grund für anormales Wachstum sind Verunreinigungen wie SiO_2 , Na_2O und Fe_2O_3 [100]. Die beiden oben erwähnten Pulver weisen eine höhere Konzentration dieser Verunreinigungen auf, was erklären könnte, warum es bei diesen Pulvern, abgesehen von der Temperatur, eher zu anisotropem Kornwachstum kommt und hier nicht.

Abbildung 5.2-7 zeigt, dass es keinen von der Position abhängigen Unterschied in der Korngröße gibt. Gründe hierfür sind, dass die durch die Temperaturkalibrierung bestimmten Mindesthaltezeiten immer eingehalten wurden. Gradienten in der Korngröße werden berichtet, wenn während des FAST-Prozesses hohe Heizraten von $\geq 50 \text{ Kmin}^{-1}$ und Haltezeiten von 0-60 sec verwendet werden [98]. Jedoch wird in einem Großteil der Veröffentlichungen über FAST und SPS, die sich mit Kornwachstum auseinandersetzen, keine Untersuchung über Gradienten im Gefüge gemacht [44, 84, 88, 96]. Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Aufbau des Experiments bzw. des Presswerkzeugs. In manchen Arbeiten wurde Kohlenstofffilz zur thermischen Isolierung verwendet, was die Abgabe von Wärme an die Umgebung verringert und so zu einer besseren Temperaturhomogenität führt [28, 42]. Diese thermische Isolierung wird noch wichtiger bei hohen Heizraten, da es durch diese schon zu Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung kommt. Ebenso ist, wie schon erwähnt, die Position der Temperaturmessung entscheidend [29].

Auswirkung der Heizrate auf die Korngröße

Die Auswirkung der Heizrate auf das Kornwachstumsverhalten wird kontrovers beschrieben. Auf der einen Seite gibt es experimentelle Ergebnisse, die zeigen, dass das Kornwachstum umgekehrt proportional zur Heizrate ist, andere wiederum zeigen einen proportionalen Zusammenhang [43, 44, 101].

Stanciu et al. [43] untersuchten die Auswirkung der Heizrate auf das Kornwachstum an einem Al_2O_3 -Pulver mit vergleichbarer Primärpartikelgröße ($0,1 \mu\text{m}$). In den SPS-Experimenten wurde eine maximale Temperatur von 1100 °C mit einer Haltezeit von 2 min und einem Druck von 45 MPa verwendet. Die 99 % dichten Proben wiesen bei einer Heizrate von 700 Kmin^{-1} die kleinste Korngröße mit etwa $0,5\text{-}0,6 \mu\text{m}$, bei 250 Kmin^{-1} $3\text{-}4 \mu\text{m}$ und bei 50 Kmin^{-1} eine Korngröße von $6\text{-}9 \mu\text{m}$ auf. Dies würde zeigen, dass sich die Heizrate signifikant auf die Korngröße auswirkt. Zhou et al [44] verglichen die Auswirkungen der Heizraten

50 Kmin⁻¹ und 300 Kmin⁻¹ mit einer Haltezeit von 0 min bei einem Druck von 47 MPa an TMDAR. So weist z. B. eine Probe, die mit 300 Kmin⁻¹ auf 1200 °C erwärmt wurde, bei einer Dichte von etwa 96 % eine Korngröße von $G = 0,46 \mu\text{m}$ auf. Die mit 50 Kmin⁻¹ auf 1200 °C erhitzte Probe und eine daraus resultierende Enddichte von ca. 99 % weist eine Korngröße von $G = 0,56 \mu\text{m}$ auf. Gerade in einem Dichtebereich, in dem signifikantes Kornwachstum mit relativ geringer Dichteänderung einhergeht (Abbildung 5.2-8), ist es kritisch, Proben unterschiedlicher Dichte zu vergleichen.

Kim et al. [101] hingegen fanden bei dicht gesintertem TMDAR (1100 °C, 80 MPa, 20 min) bei einer Heizrate von 8 Kmin⁻¹ ($G = 0,27 \mu\text{m}$, $\rho_{\text{rel}} = 99,97 \%$) kleinere Körner im Vergleich zu mit 100 Kmin⁻¹ ($G = 0,55 \mu\text{m}$, $\rho_{\text{rel}} = 99,41 \%$) aufgeheiztem. Dies wurde damit begründet, dass das Material bei der höheren Heizrate bis auf 1194 °C für 2 min überhitzt und das Kornwachstum stärker ausgeprägt ist als bei einer Temperatur von 1150 °C.

Die Bestimmung der Korngröße aus den hier gemachten Experimenten mit Heizraten von 10-150 Kmin⁻¹ und einer Haltezeit von 10 min zeigen bei einer Dichte von 99 % eine mittlere Korngröße von $G = 0,44\text{-}0,46 \pm 0,1 \mu\text{m}$ und somit offenbar keinen Einfluss der Heizrate. Weiterhin sind keine Auffälligkeiten, wie Gradienten in der Korngröße, bevorzugte Orientierung der Körner bzw. anisotropes Kornwachstum, zu beobachten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich während der Haltezeit von 10 min die Temperatur homogen über die Probe verteilt hat. Falls die höheren Heizraten einen Einfluss auf das Gefüge hatten, ist dies nach 10 min nicht mehr festzustellen. Des Weiteren scheint sich ebenfalls die Überhitzung nicht signifikant auf das Gefüge ausgewirkt zu haben. Bei einer Heizrate von 150 Kmin⁻¹ ist ein Überhitzen von 9 K festzustellen (Abbildung 6.1-4).

Ein zusätzlicher Punkt, der hier angesprochen werden soll, ist der direkte Vergleich von freiem Sintern und Sintern mittels FAST, SPS oder HP, der in früheren Arbeiten gemacht wurde [102-104]. Die generelle Aussage war, dass das Sintern mit FAST bzw. SPS zu wesentlich kleineren Körnern führt. Wie aus Abbildung 5.2.8 zu entnehmen ist, weisen das HP und das FAST gesinterte TMDAR denselben Sinterpfad auf.

Ein weiterer Faktor, der sich auf das Gefüge auswirkt, ist der Druck. Wie in Abbildung 5.2-8 zu erkennen ist, beginnt das Kornwachstum bei frei gesintertem TMDAR schon bei geringeren Dichten. Dies zeigt auf der einen Seite, dass der Druck eine zusätzliche Triebkraft darstellt, die sich steigernd auf die Verdichtung auswirkt. Auf der anderen Seite kann bei tieferen Temperaturen gesintert werden, wenn eine vergleichbare Dichte zum Freisintern erreicht werden soll. Dies bedeutet wiederum, dass die Mechanismen, welche zum Kornwachstum führen, wie das Wandern von Korngrenzen oder Diffusionsprozesse, noch nicht bzw. nicht so ausgeprägt thermisch aktiviert sind [1].

Um das Kornwachstum bei unterschiedlichen Heizraten wirklich vergleichen zu können, müssten die jeweiligen Sinterpfade erstellt werden. Ebenso müssen bei dem Vergleich zweier unterschiedlicher Pulver mit ähnlicher Primärpartikelgröße außerdem alle Parameter in Betracht gezogen werden, die einen Einfluss auf das Kornwachstum haben können. Auch dürfen die Höhe der Überhitzung und deren Dauer bei zunehmender Heizrate beim Übergang in die Haltezeit nicht vernachlässigt werden (Abbildung 6.1-4).

Einfluss der Pulssequenz

Des Weiteren bedarf es der Klärung, ob es eine Abhängigkeit des Kornwachstumsverhaltens von der Pulssequenz gibt. Shen et al. [85] konnten anhand von Experimenten mit Al_2O_3 zeigen, dass es bis 1200 °C mit Pulssequenzen (an:aus) von 3:1, 10:9 und 36:2 keinen Einfluss auf die Korngröße gibt. Bei den hier unternommenen Versuchen mit einer Pulssequenz von 25:5 gab es ebenfalls keine Anzeichen, dass sich diese auf das Kornwachstum auswirkt. Dies zeigt auch der Vergleich mit dem Sinterpfad des heiß gepressten Al_2O_3 , in dem kein gepulster Strom auftritt und sich im Vergleich zu FAST kein unterschiedliches Kornwachstumsverhalten einstellt (Abbildung 5.2-8).

Einfluss des elektrischen Feldes

Abschließend bleibt noch zu klären, welchen Einfluss das elektrische Feld auf das Kornwachstumsverhalten hat. Dies kann zum einen mit dem hier erhaltenen Sinterpfad (Abbildung 5.2-8) erläutert werden. Gäbe es einen messbaren Einfluss des elektrischen Feldes auf das Gefüge mit den hier verwendeten Sinterparametern, sollte dies zu einem unterschiedlichen Sinterpfad für FAST und HP führen. Untersuchungen haben gezeigt, dass es einen Einfluss des elektrischen Feldes auf das Kornwachstumsverhalten geben kann. Jeong et al. [105] und Choi et al. [106] haben in ihren Experimenten an Al_2O_3 bei einer Temperatur von 1600 °C herausgefunden, dass die Bewegung von Korngrenzen zum einen von der Richtung des elektrischen Feldes und zum anderen von den Dotierelementen bzw. Verunreinigungen abhängig ist. Jeong et al. [105] und Choi et al. [106] verwendeten eine elektrische Feldstärke von 20 Vmm^{-1} , die wesentlich höher ist als die während des FAST-Prozesses an der Probe auftretende. Um ungefähr abschätzen zu können, wie hoch das elektrische Feld während des FAST-Prozesses maximal sein könnte, wird angenommen, dass über die Probe eine Spannung von 5 V (maximale Spannung während der FAST-Experimente) abfällt. Dies führt bei einer 99 % dichten Al_2O_3 -Probe mit einer Höhe von ca. 6,25 mm zu einer maximalen elektrischen Feldstärke von $0,8 \text{ Vmm}^{-1}$. Somit ist unter den oben gemachten Annahmen das elektrische Feld in der FAST-Anlage nicht groß genug, um merkliche Auswirkungen auf die Korngrenz-

wanderung bzw. das Kornwachstum zu haben. Ein weiterer Unterschied zu den Experimenten von Jeong et al. [105] und Choi et al. [106] ist, dass deren Experimente bei um 400 K höheren Temperaturen durchgeführt wurden. Es wurde somit ein prinzipieller Einfluss des elektrischen Feldes auf das Kornwachstum bzw. die Bewegung der Korngrenzen bei Al_2O_3 gefunden. Es müsste jedoch untersucht werden, wie groß das elektrische Feld in dem hier betrachteten Temperaturbereich sein müsste, um Einfluss zu nehmen.

Porenanalyse

Abschließend zur Gefügeanalyse bleibt noch die Betrachtung der Poren und der lokalen Dichte. Die Bestimmungen der lokalen Dichte bzw. der gesamten Porenfläche mit Image J haben ergeben, dass die Poren ab Dichten von etwa 65-70 % für beide Sintermethoden etwa gleichermaßen schrumpfen. Die relative Verschiebung der Porenverteilung von HP und FAST wurde zuvor schon erläutert (Abbildung 5.2-10 und Abschnitt 6.1.2).

Die Bestimmung der Ausrichtung der Poren in Abbildung 5.2-9 zeigt, dass es keine bevorzugte Orientierung für beide Sintermethoden gibt. Dies deutet darauf hin, dass die Unterschiede zwischen FAST und HP keinen messbaren unterschiedlichen Einfluss auf die Poren haben.

6.1.6 Vergleich von FAST und SPS gesintertem TMDAR

Abbildung 5.2-15 zeigt vergleichend die Sinterkurven von FAST und SPS gesintertem TMDAR mit den gleichen Sinterparametern (Heizrate, Druck, Atmosphäre). Bei dem Vergleich von Kurve (a) und (c) ist deutlich zu erkennen, dass je nach verwendeter Messposition bei unterschiedlichen Zeiten bzw. Temperaturen dieselbe Dichte erzielt wird. Dies deutet darauf hin, dass es nicht zu vernachlässigen ist, an welcher Position die Temperaturmessung vorgenommen wird (Abbildung 3.1-1). Dies weist darauf hin, dass die Temperatur an der Messstelle im Vergleich zur Temperatur in der Probe geringer ist. Räthel et al. [42] und Zavangalios et al. [28] simulierten die Temperaturverteilung für FAST- bzw. SPS-Presswerkzeuge. Diese Berechnungen zeigen, dass die Temperaturgradienten zwischen der Probe und der Außenwand der Matrize nicht zu vernachlässigen sind. Weiterhin zeigen die Berechnungen, dass die gemessene Temperatur im Vergleich zur Außenseite der Matrize im Stempelinneren immer höher ist. Salamon et al. [89] zeigten an SPS-Versuchen mit α -Sialon, dass während der Heizphase ein Temperaturunterschied zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur von bis zu 120 K während der Heizphase (mit 100 Kmin^{-1}) und in der Haltezeit von bis zu 60 K herrschen kann. Der Messpunkt der Temperatur war die Oberfläche der Matrizenwand. Es ist anzunehmen, dass mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} der

Temperaturunterschied zwischen Probe und Messposition < 120 K sein wird. Von größerem Interesse ist die Tatsache, dass während der Haltezeit weiterhin ein Temperaturunterschied von 60 K gefunden wurde.

Ein weiterer Hinweis für die Abweichung von gemessener zu wirklicher Temperatur ist die normierte mittlere Korngröße von $G_n = 3,66 \pm 0,40$ bei SPS. Dies entspricht einem um etwa 1,46 höheren Wachstumsfaktor im Vergleich zu FAST.

Die Temperaturdifferenz kann als Grund für das unterschiedliche Verhalten beim Sintern und in der Korngröße zwischen FAST und SPS (Abbildung 5.2-15) angenommen werden.

Diese Phänomene könnten zu den Erklärungsansätzen geführt haben, dass Plasma und Lichtbögen usw. während des SPS-Prozesses erzeugt werden und das Sinterverhalten beeinflussen [26, 85].

6.2 8YSZ

6.2.1 Analyse der Pulver und Auswahlkriterium für die detaillierte Analyse

Wie die Lasergranulometrie und HREM-Aufnahmen zeigen, liegen auch hier alle drei Pulver agglomeriert vor. Bei der Bestimmung der Agglomeratgröße wies das TO150 mit $\pm 3 \mu\text{m}$ die geringsten Schwankungen in den unabhängigen Einzelmessungen auf. Ebenso war die Gründichte nach uniaxialen Pressen mit $\pm 2 \%$ bei TO150 am besten reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit des NA20 betrug $\pm 6 \%$ und die des NA50 $\pm 4 \%$. Selbst wenn das TO150 nicht die höchste Gründichte aller Pulver aufwies, wurde an diesem stellvertretend für alle Pulver der Verdichtungsmechanismus analysiert.

Laut Hersteller soll das TO150 eine Primärpartikelgröße von 20-30 nm aufweisen, was der Partikelgröße von NA20 entspräche. Jedoch zeigen beide Pulver ein deutlich unterschiedliches Sinterverhalten. So erreicht das NA20 mit den gleichen Sinterparametern (Temperatur, Druck, Atmosphäre, Heizrate und Haltezeit) im Vergleich zu TO150 eine höhere Dichte (Abbildung 5.3-3). Aufgrund dieser Resultate wurde mit XRD die Kristallitgröße und mittels BET die spezifische Oberfläche bestimmt. XRD bestätigte die Angaben des Herstellers, wohingegen die Resultate aus der BET-Messung eher mit Partikelgrößen von etwa 100-150 nm korrelieren. Dies deutet darauf hin, dass große weiche Agglomerate im TO150 vorliegen, die wiederum aus kleineren harten Agglomeraten (100-150 nm) aufgebaut sind. Dieselbe Primärpartikelgröße kann bei unterschiedlichem Aufbau und unterschiedlichen Verhältnissen (Bindungen der Primärpartikel untereinander) in den Agglomeraten dazu führen, dass die Ausgangsbedingungen für NA20 und TO150 verschieden sind, was zu unterschiedlichem Verdichtungsverhalten und unterschiedlicher Gefügeentwicklung führt [1].

6.2.2 Das Verdichtungsverhalten

Wie aus Abbildung 5.3-3 zu ersehen ist, weisen alle drei 8YSZ-Pulver, die mit HP und FAST gesintert wurden, tendenziell das gleiche Verdichtungsverhalten auf. Dennoch ist auch, wie zuvor schon bei Sinterkurven des Al_2O_3 -Pulvers, anscheinend eine Verschiebung auf der Zeit- bzw. der Temperaturachse zu verzeichnen. Diese Verschiebung nimmt mit zunehmender Primärpartikelgröße ab. So ist der Versatz bei NA20 (Kurve (a)) mit ca. 25 K am größten und bei TO150 (Kurve (c)) unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit der Temperaturmessung nicht mehr zu verzeichnen. Zur Verdeutlichung der Dichteunterschiede ist in Abbildung 6.2-1 (a) die Dichtedifferenz von FAST und HP in deren Standardmodifikation (Abbildung 3.1-1 und Tabelle 3.1-1) dargestellt. Vergleichend dazu ist die Dichtedifferenz von HP und des mo-

difizierten FAST-Experiments (Abbildung 5.3-3 (a), Kurve FAST-T) dargestellt. Während dieses FAST-Experiments wurde die Temperatur mit einem Thermoelement in der Matrizenwand kontrolliert und gemessen (Abbildung 3.1-1).

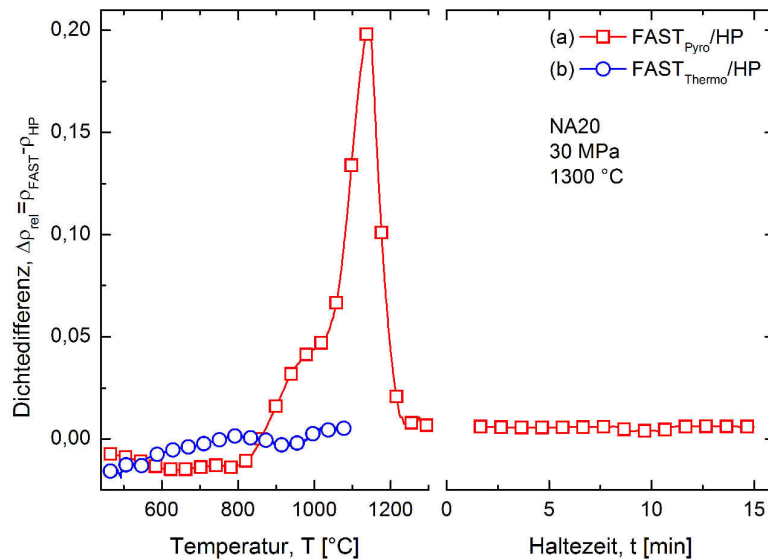


Abbildung 6.2-1 Differenzielle relative Dichte von FAST und HP gesintertem NA20
(10 Kmin⁻¹, 1300 C, 30 MPa)

Der in Abbildung 6.2-1 (a) auftretende Unterschied in der Dichte zwischen HP und FAST resultiert aus der relativen Verschiebung der Sinterkurven auf der Zeit- bzw. Temperaturachse zueinander. Es ist zu erkennen, dass bei der Kontrolle mit dem Thermoelement keine signifikanten Unterschiede in der Dichte zwischen FAST und Heißpresse auftreten (Abbildung 6.2-1 (b)). Ein hierfür angenommener Grund kann, wie schon im Diskussionsteil über Al₂O₃ erörtert, die Messposition der Temperatur sein. Weiterhin wird bei der Temperaturmessung bzw. -kontrolle mit dem Thermoelement die Überhitzung am Anfang des Sinterprozesses vermieden. Womit die möglichen Auswirkungen auf die Halsbildung und das -wachstum (siehe Abschnitt über Al₂O₃) ausbleiben.

Es wird davon ausgegangen, dass die relative Verschiebung zwischen der HP- und FAST-Kurve von NA50 in Abbildung 5.3-3 (b) unter den bei NA20 besprochenen Bedingungen ebenfalls nicht mehr zu verzeichnen sein wird.

Bei TO150 ist zu Beginn der Haltezeit ein Dichteunterschied von etwa 2 % zwischen FAST und HP (Abbildung 5.3-3 (c)) zu erkennen. Um dieselbe Dichte zu erreichen, wird eine ca. 5-15 min längere Haltezeit benötigt. Ein Grund hierfür könnte u. a. die Werkzeuggeometrie sein, die zu unterschiedlichen Temperaturverteilungen während des gesamten Sinter-

prozesses führen kann, wie schon für Al_2O_3 gezeigt wurde (Abschnitt 6.1.2 Einfluss der Werkzeuggeometrie) [42].

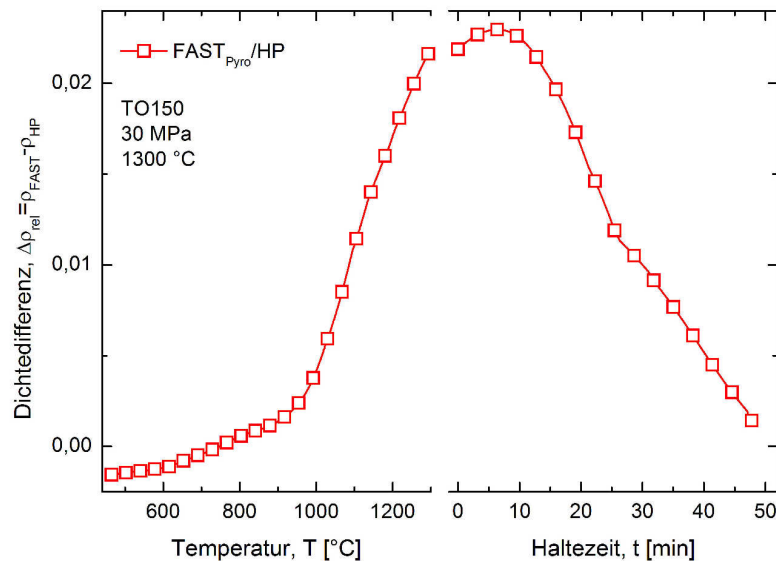


Abbildung 6.2-2 Differenzielle relative Dichte von FAST und HP gesintertem TO150
(10 Kmin⁻¹, 1300 C, 30 MPa)

Wie mittels der Temperaturkalibrierung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ -Pulvergemischs gezeigt, wird bei FAST eine Mindesthaltezeit von 60 sec und bei HP von 90 sec benötigt, bis die Temperatur homogen in einer Al_2O_3 -Probe verteilt ist. Jedoch besitzt das Al_2O_3 mit etwa $36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur und $6,1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 1000 °C im Vergleich zu 8YSZ eine höhere thermische Leitfähigkeit [34]. Das 8YSZ besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von ca. $2,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur und etwa $1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 1000 °C [80, 107]. Somit muss davon ausgegangen werden, dass sowohl für FAST als auch für HP längere Mindesthaltezeiten notwendig sind, bis die gesamte 8YSZ-Probe derselben Temperatur ausgesetzt ist.

Dies führt zu der weiteren Annahme, dass sich die Überhitzung zu Beginn des FAST-Experiments im Vergleich zum Al_2O_3 nicht auf den gesamten 8YSZ-Formkörper auswirkt. Dies kann damit begründet werden, dass das FAST gesinterte NA20-Pulver ebenfalls einen Versatz von 25 K im Vergleich zu HP aufweist. Die Primärpartikel von NA20 sind um einen Faktor von 7,5 kleiner im Vergleich zu denen von TMDAR. Somit sollten nanokristalline Pulver aufgrund der höheren Oberflächenenergie bzw. des größeren Krümmungsradius auf Temperaturerhöhungen stärker reagieren als submikrokristalline Pulver [1, 8]. Der Sachverhalt, dass nanoskalige Pulver eine geringere Temperatur benötigen, damit Verdichtung einsetzt, kann durch den Vergleich der Sinterkurven von NA20, NA50 und TO150 (Größenfaktor von 2,5-3 zwischen NA20 und NA50 und 7,5 zwischen NA20 TO150) gezeigt werden (Abbildung 5.3-3).

Unter den gleichen Sinterbedingungen wird eine Dichte von 60 % bei NA20 bei ca. 1050 °C, NA50 bei ca. 1070 °C und bei TO150 bei etwa 1130 °C erreicht.

Die Dauer der Überhitzung am Messpunkt der Temperatur zu Beginn der FAST-Experimente beträgt etwa 45-65 sec. Diese Zeitspanne scheint für das TO150 nicht lange genug zu sein, um messbare Auswirkungen auf die Halsbildung bzw. das -wachstum in der gesamten Probe zu haben. Dies würde erklären, weshalb zwischen den Verdichtungskurven von TO150 (Abbildung 5.3-3 (c)) im Vergleich zu NA20 (Abbildung 5.3-3 (a)) keine signifikanten Unterschiede in den Verdichtungskurven zu verzeichnen sind.

6.2.3 Analyse des Verdichtungsmechanismus

Einfluss eines elektrischen Stromflusses

Das Sintern des TO150 zeigt keine signifikanten Unterschiede im Verdichtungsverhalten für beide Sinterprozesse. Vanmeensel et al. [108, 109] untersuchten das Sinterverhalten des Yttrium dotierten Zirkoniumdioxids mit einem Zusatz von bis zu 90 vol% Titanitrid (TiN) bzw. 40 vol% Titancarbonitrid (TiCN). Durch die Zugabe von TiN bzw. TiCN wurde die elektrische und thermische Leitfähigkeit des Pulvergemischs um mehrere Größenordnungen erhöht. Es wurde gezeigt, dass es bei dem Pulvergemisch mit 40 vol% TiCN Unterschiede im Sinterverhalten zwischen FAST und HP gibt. Das Y-ZrO₂-TiN beginnt bei FAST im Vergleich zu HP bei niedrigeren Temperaturen zu sintern. Der hierfür genannte Grund ist, dass durch das Einmischen von TiN bzw. TiCN ein Stromfluss durch Perkolation möglich ist. Dies wiederum ermöglicht direkte intrinsische Joule'sche Erwärmung im Pulver, woraus höhere Temperaturen in der Probe resultieren und infolgedessen deutliche Unterschiede im Sinterverhalten zwischen FAST und HP auftreten [22, 27, 31].

Das FAST-Presswerkzeug hat bei 800 °C einen elektrischen Widerstand von etwa $1,9 \times 10^{-3} \Omega$ und bei 1300 °C von ca. $1,3 \times 10^{-3} \Omega$ [109]. Eine FAST gesinterte TO150-Probe mit einer Dichte von etwa 95 % hingegen weist einen Widerstand von $1,75 \times 10^1 \Omega$ bei 800 °C (Abbildung 5.3-17) und $3,01 \times 10^1 \Omega$ bei 1300 °C (berechnet aus der Extrapolation der FAST-Kurve aus Abbildung 5.3-17) auf. Es ist zu erkennen, dass das dichte TO150 im Vergleich zum Presswerkzeug einen um vier (bei 800 °C) bis zwei (bei 1300 °C) Größenordnungen höheren Widerstand aufweist. Einen weiteren Einfluss auf den elektrischen Widerstand des Formkörpers hat die Porosität. Diese beträgt bei TO150 etwa 54 % im initialen Stadium des Sinterns. Dies legt die Vermutung bzw. Annahme nahe, dass die Wahrscheinlichkeit eines direkten Stromflusses durch die Probe im Anfangsstadium des Sinterns eher gering ist. Dies bedeutet im Rückschluss, dass kein elektrischer Stromfluss bzw. keine intrinsische Joule'sche

Erwärmung auftritt, die einen Einfluss auf Halsbildung bzw. das Halswachstum des 8YSZ haben kann.

Sollte ein direkter Stromfluss durch die Probe auftreten, der sich merklich auf das Sinterverhalten auswirkt, kann sich dieses in einer relativen Verschiebung der FAST- zur HP-Kurve auf der Temperaturachse und einer Steigerung der Verdichtungsrate bemerkbar machen [109]. Wie aus Abbildung 5.3-17 und Abbildung 6.2-3 zu entnehmen ist, ist weder eine signifikante relative Verschiebung der FAST- zur HP-Kurve noch ein merklicher Unterschied in der normierten Verdichtungsrate zu erkennen.

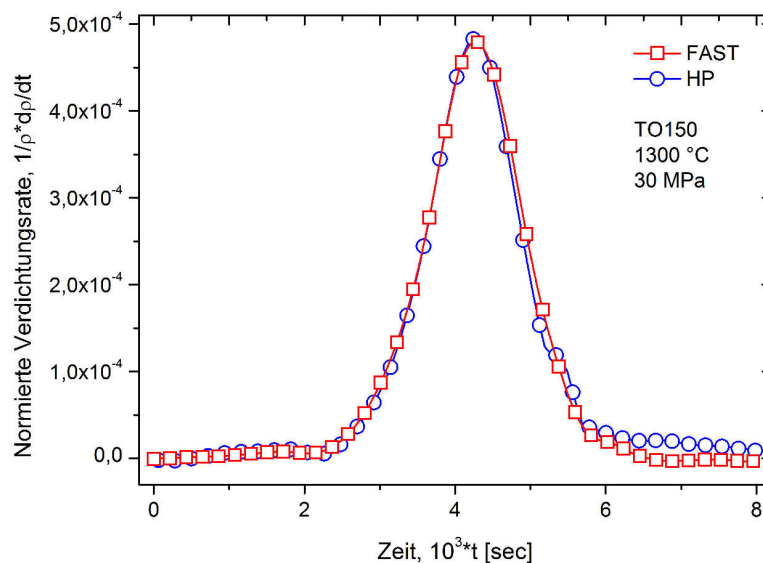


Abbildung 6.2-3 Normierte Verdichtungsrate von FAST und HP gesintertem TO150, 1300 °C, 30 MPa, Haltezeit 1 h

Die zuvor gemachten Berechnungen der Widerstände zeigen, dass in dem System Formkörper-Presswerkzeug die Probe den höchsten Widerstand aufweist. Dies legt die Vermutung nahe, dass der größte Teil des Stromflusses durch das Presswerkzeug stattfindet.

Identifizierung des Sintermechanismus

Mit dem aus Abbildung 5.3-10 erhaltenen Druckexponenten von $n = 1$ und dem Korngrößenexponenten $m = 3$ aus Abbildung 5.3-11 kann geschlossen werden, dass die Korngrenzdiffusion der dominierende Mechanismus für die Verdichtung ist [1]. Mit den Verformungsmechanismuskarten von Frost und Ashby [110, 111] kann bestätigt werden, dass bei den hier verwendeten Drücken und Temperaturen Diffusionsprozesse die Hauptmechanismen für die Verdichtung sind.

Aus dem Arrhenius-Plot in Abbildung 5.3-12 konnte für das TO150 eine Aktivierungsenergie von $630 \pm 58 \text{ kJmol}^{-1}$ für FAST und $620 \pm 64 \text{ kJmol}^{-1}$ für HP berechnet werden. In der

Literatur sind Aktivierungsenergien zwischen $300\text{--}760\text{ kJmol}^{-1}$ für die Verdichtungsmechanismen von 8YSZ zu finden [112-115]. Matsui et al. [113, 114] studierten Yttrium (Y) dotiertes Zirkonoxid (ZrO_2) hinsichtlich des Y-Gehaltes (von 3-8 Mol%) und bezüglich der unterschiedlichen spezifischen Oberfläche (von ca. $6\text{--}16\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Es wurde berichtet, dass die Verdichtung sowohl für das 3YSZ als auch für das 8YSZ durch Korngrenzdiffusion dominiert wurde. Dabei wurde für das TO150 in einem Temperaturbereich von etwa $1250\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ eine Aktivierungsenergie von 757 kJmol^{-1} bestimmt. Zhang et al. [115] fanden für die Verdichtung von 8YSZ eine Aktivierungsenergie von 668 kJmol^{-1} und postulierten, dass es sich bei dem dominierenden Mechanismus um Volumendiffusion handelt. Diese Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von ca. $1550\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$ unternommen, der deutlich über dem hier verwendeten liegt. Kriechtests an 8YSZ, die von Chokshi et al. [112] in einem Temperaturbereich von $1500\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden, ergaben eine Aktivierungsenergie von 309 kJmol^{-1} für Korngrenzdiffusion. Xu et al. [116] bestimmte eine Aktivierungsenergie von 116 kJmol^{-1} für 8YSZ. In den unternommenen SPS-Experimenten wurden die Proben mit einer Heizrate von 200 kmin^{-1} auf Temperaturen von $1000\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei Erreichen der maximalen Temperatur wurde der uniaxiale Druck aufgebracht und entsprechend erhöht, um eine konstante Geschwindigkeit der Stempel zu erhalten. Hierbei war die maximale Dauer bei der höchsten Versetzungsrate weniger als 2 min. Der Grund für diese Abweichung der Aktivierungsenergie von den zuvor genannten Literaturwerten könnte eine inhomogene Temperaturverteilung in der Probe sein und die Unkenntnis der tatsächlichen Temperatur.

Diese kontroversen Diskussionen zeigen, dass nicht nur die Aktivierungsenergie alleine als Kriterium für die Identifizierung des Verdichtungsmechanismus herangezogen werden sollte. Die hier erhaltenen Messergebnisse zeigen, dass durch FAST keine beschleunigten Diffusionsprozesse aktiviert werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass weder das elektrische Feld noch ein direkter Stromfluss durch die Probe zu einem messbaren Unterschied zu HP führen. Es lassen sich mit den hier gemachten Versuchen keine Anzeichen finden, die darauf hindeuten, dass Mechanismen wie die Diffusion durch eine geschmolzene Oberfläche oder plastische Deformation auftreten [26, 93, 94].

6.2.4 Variation der Heizrate

Weiterhin wurde untersucht, welche Auswirkungen eine Erhöhung der Heizrate auf das Verdichtungsverhalten hat. Wie Abbildung 5.3-4 und Tabelle 5.3-2 zeigen, ist auch hier (wie bei Al_2O_3) die Steigung im linearen Bereich analog. Eine konstante Steigung ist typisch für Sinterexperimente mit konstanten Heizraten [1] und weist darauf hin, dass es keinen Unterschied im Verdichtungsverhalten gibt. Es wird auch hier davon ausgegangen, dass die Ab-

weichung der gemessenen zur tatsächlichen Temperatur in dem hier betrachteten Bereich nicht von der Temperatur abhängig ist. Eine Verschiebung zwischen tatsächlicher Temperatur in der Probe und der gemessenen Temperatur wird dadurch deutlich, dass mit zunehmender Heizrate offenbar höhere Temperaturen benötigt werden, um dieselbe Dichte zu erreichen (Tabelle 5.3-1). Dieser Sachverhalt wurde schon bei Al_2O_3 erörtert. Jedoch ist hier im Vergleich zu Al_2O_3 von größeren Temperaturgradienten in der Probe auszugehen, da die Wärmeleitfähigkeit des 8YSZ geringer ist [29, 40]. Alle Proben erreichten am Ende der Haltezeit eine Dichte von etwa 99 %. Somit wird angenommen, dass die Proben der maximalen Temperatur entsprechend lange ausgesetzt waren, damit sich diese homogen verteilen konnte.

6.2.5 Gefügeanalyse

Der Sinterpfad

Zu Beginn wurde auch hier für alle drei FAST und HP gesinterten 8YSZ-Pulver untersucht, ob es Gradienten in der Korngröße in Abhängigkeit von der Position auf der Probe gibt. Wie in Abbildung 5.3-6 am Beispiel von TO150 dargestellt ist, gibt es in dem hier betrachteten Dichtebereich keine lokalen Unterschiede in der Korngröße. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da mit der hier verwendeten Heizrate von 10 Kmin^{-1} davon ausgegangen wird, dass es keine signifikanten Gradienten in der Temperaturverteilung während des Sinterprozesses gibt und die Haltezeiten entsprechend lange gewählt wurden. Hohe Heizraten von mehreren Hundert Kelvin pro Minute führen zu Temperaturgradienten, was wiederum zu Gradienten im Gefüge führen kann [98]. Wie in Abbildung 5.3-5 zu erkennen ist, weisen die Körner keine bevorzugte Orientierung und mit einem Formfaktor $G_z/G_x \approx 1$ kein anisotropes Kornwachstum auf. Die hier erhaltenen Resultate werden durch die Arbeit von Dahl et al. [104] mit 8YSZ bestätigt. Die Analyse des Sinterpfades (Abbildungen 5.3-7 und 5.3-8) lässt den Schluss zu, dass es keinen Unterschied im Kornwachstumsverhalten von FAST und HP gesintertem 8YSZ gibt. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Bernard-Granger et al. [117] mit SPS und HP gesintertem 3YSZ gefunden. Ebenso zeigen die Proben, die mit Heizraten von bis zu 150 Kmin^{-1} aufgeheizt wurden, normierte Korngrößen von $6,1 \pm 0,15$ (Haltezeit 20 min). Dies ist kein signifikanter Unterschied zu Proben mit einer normierten Korngröße von $6,0 \pm 0,2$, welche mit einer Heizrate 20 Kmin^{-1} aufgeheizt und für 20 min gehalten wurden. Bei den Proben, die hier mit höheren Heizraten aufgeheizt wurden, wurde kein Gradient in der Korngröße, welche abhängig von der lokalen Temperatur ist, gefunden. Dies weist darauf hin, dass eine Haltezeit von 20 min entsprechend lang gewesen sein muss, um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten, und dass die gesamte Probe der maximalen Temperatur ausgesetzt war

[43, 85]. Somit wurde (wie beim Al_2O_3) kein Einfluss der Heizrate auf die Korngröße gefunden, wenn eine entsprechende Mindestdauer der Haltezeit gewählt wurde. Eine Temperaturhomogenität kann bei hohen Heizraten natürlich nicht während der Aufheizphase angenommen werden [40, 42, 45]. Ebenfalls kann hier der Einfluss der Überhitzung bei Erreichen der maximalen Temperatur und somit eine Änderung der Temperaturhistorie vernachlässigt werden. Wie in Abbildung 6.1-4 gezeigt, sind die Überhitzungen bei der maximalen Heizrate von 150 Kmin^{-1} kleiner 10 K und die Dauer kürzer als die minimal benötigte Zeit, die nötig wäre, um die gesamte Probe einer Überhitzung auszusetzen. Falls es zu Einflüssen dieser Überhitzungen kommt, dann nur im Randbereich der Probe.

Weiterhin wurde die Korngröße für eine relative Dichte von 99 % für die Pulver NA20, NA50 und TO150 untersucht. Die Literatur [1] und konkrete Berechnungen von Kanter et al. [15] lassen ein ausgeprägteres Kornwachstum für feinere Pulver erwarten. Die Pulver wurden bei 1300°C für eine Stunde unter einem Druck von 35 MPa gesintert. Für NA20 wurde eine Korngröße von $1,17 \mu\text{m}$, für NA50 von $2,47 \mu\text{m}$ und für TO150 von $1,25 \mu\text{m}$ bestimmt. Dies entspricht einem Kornwachstumsfaktor von 13,0 für NA20 und NA50 und 6,6 für TO150. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Aussagen von Kanter et al. Jedoch sollte nach den zuvor gemachten Aussagen das Pulver mit den feinsten Partikeln den größten Wachstumsfaktor aufweisen [1, 15]. Jedoch kann nicht nur von den Primärpartikeln ausgegangen werden, da der Aufbau der Agglomerate (Größenverteilung der Kristallite, Koordinationszahl, Homogenität der Probe usw.) einen entscheidenden Einfluss auf das Kornwachstumsverhalten haben [1].

Einfluss des elektrischen Feldes auf das Kornwachstum

Da alle 8YSZ-Pulver, die mittels HP und FAST gesintert wurden, keinen Unterschied im Kornwachstumsverhalten aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass das hier herrschende elektrische Feld keinen messbaren Einfluss auf die finale Korngröße hat [24, 27]. Untersuchungen von Ghosh et al. [118] an sintergeschmiedetem 3YSZ zeigten, dass das elektrische Feld ($0,4 \text{ Vmm}^{-1}$) bei einer Temperatur von 1300°C in Luft das Kornwachstum signifikant verringert. Zur Berechnung des maximal möglichen elektrischen Feldes in der FAST-Anlage wird auch hier angenommen, dass die maximale Spannung über die Probe abfällt (siehe Al_2O_3). Die maximale Spannung in der FAST-Anlage beträgt 5 V. Die ungefähre Probenhöhe, ab der Kornwachstum einsetzt, beträgt 5-7 mm. Aus diesen Eckdaten lässt sich ein maximales elektrisches Feld von etwa $0,7\text{-}1,0 \text{ Vmm}^{-1}$ berechnen. Das elektrische Feld ist unter den oben geforderten Randbedingungen in FAST etwa doppelt so groß wie in den von Ghosh et al. [118] gemachten Untersuchungen. Ein Grund, dass es keinen messbaren Unterschied

zwischen den hier mit FAST und HP gesinterten 8YSZ-Pulvern gibt, könnte die unterschiedliche Kristallstruktur sein. Es müsste untersucht werden, welche Feldstärke in dem hier verwendeten Temperaturbereich notwendig ist, um bei 8YSZ einen Einfluss auf das Kornwachstum zu finden.

Die hier erhaltenen Sinterpfade korrelieren prinzipiell mit den Ergebnissen von Bernard-Granger et al. [117], deren Sinterpfad für SPS gesintertes 3YSZ zeigt, dass es keinen deutlichen Unterschied im Kornwachstumsverhalten zwischen FAST und HP gibt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das elektrische Feld in der FAST-Anlage bei Temperaturen von 950-1200 °C zu gering ist, um sich messbar auf das Kornwachstum von 3YSZ auszuwirken. Es stellt sich hier die Frage, ob die Temperatur, das elektrische Feld oder beides in der SPS-Anlage zu niedrig ist. Diese Frage ist ebenfalls für das 8YSZ in der FAST-Anlage zu klären.

Lokale Dichte und Porenanalyse

Die Bestimmung der lokalen Dichte mit Image J anhand von Proben in einem Dichtebereich von 70-85 % in Abhängigkeit von der Messposition zeigt, dass es keine signifikanten Unterschiede gibt. Ebenso zeigt die Analyse der Porenorientierung (Abbildung 5.3-9) keine bevorzugte Ausrichtung.

Auch hier kann, wie schon zuvor bei Al_2O_3 diskutiert, geschlossen werden, dass die Faktoren, die FAST und HP unterscheiden, keinen messbar unterschiedlichen Einfluss auf die Poren von 8YSZ haben.

6.2.6 Analyse der Kohlenstoffdiffusion / Sauerstoffleerstellen

Wie in Abbildung 5.3-14 zu erkennen, ist die Farbe der gesinterten Probe abhängig von der maximalen Temperatur und der Haltezeit, sowohl in FAST als auch in HP. Es ist bekannt, dass unter reduzierender Atmosphäre Sauerstoffleerstellen in 8YSZ erzeugt werden können [119]. Dies führt dazu, dass sich die Farbe in Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration des Sauerstoffs von weiß nach schwarz ändert. Eine weitere Möglichkeit, die zu einer Verfärbung führt, könnte die Diffusion von Kohlenstoff aus dem Presswerkzeug in die Probe sein. Anselmi-Tamburini et al. [120] und Takeuchi et al. [47] untersuchten SPS gesintertes 8YSZ mit XRD und EDAX bezüglich der Kohlenstoffdiffusion. Die Grundvoraussetzung, dass XRD zur Analyse der Kohlenstoffdiffusion verwendet werden kann, ist die Bildung einer neuen kristallinen Phase. Die Untersuchungen von Anselmi-Tamburini et al. [120] führten zu dem Ergebnis, dass es zu keiner Entstehung einer neuen Phase kommt bzw. dass es bis zu bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Haltezeit von 5 Minuten keine Anhalts-

punkte für eine Kontamination des Formkörpers mit Kohlenstoff gibt. Takeuchi et al. [47] hingegen fanden eine Kontamination der Proben mit Kohlenstoff. Die Proben wurden bei Temperaturen von 1100-1300 °C mit Haltezeiten von 1-30 min gesintert. Chen et al. [121] untersuchten ebenfalls SPS gesintertes 8YSZ mittels EDX auf eine Verunreinigung der Probe mit Kohlenstoff. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wiesen eine Kontamination mit Kohlenstoff nach dem Sintern bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Haltezeit von 3 min auf.

Die in Abbildung 5.3-15 dargestellten Tiefenprofilkurven und die daraus berechneten absoluten Diffusionstiefen (Tabelle 5.3-5) von 8,1 μm für FAST und 9,1 μm für HP zeigen, dass es nur in den Randbereichen der Probe zu einer Kontamination mit Kohlenstoff kommt.

Ein Einfluss des elektrischen Feldes auf die Kohlenstoffdiffusion kann an den hier gemachten Messungen nicht gefunden werden (siehe Diskussion Korngröße). Es wird angenommen, dass die Diffusionsrate des Kohlenstoffs nicht durch den FAST-Prozess gesteigert wird, da die Diffusionstiefe bei HP im Vergleich zu FAST um 1 μm größer ist. Somit wird hier davon ausgegangen, dass die Diffusionstiefe lediglich von Temperatur und Haltezeit abhängig ist. Einen weiteren Hinweis auf die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffdiffusion liefert Abbildung 5.3-16. Hier ist anhand der positionsabhängigen Tiefenprofilkurven zu erkennen, dass am Übergang von Stempelfläche zur Matrice (Abbildung 4.4-4 (b)) die Diffusionstiefe des Kohlenstoffs in die Probe um 0,5-1 μm (bei Extrapolation der Zählrate auf $c \approx 15 \text{ nsec}^{-1}$, Abbildung 5.3-16) tiefer ist bzw. die Zählrate bei derselben Sputtertiefe im Vergleich zu den beiden anderen Messpositionen höher ist (Abbildung 4.4-4 (a) und (c)). Dies bedeutet, dass die Probe an der Position (b) im Vergleich zu den Positionen (a) und (c) länger einer höheren Temperatur ausgesetzt war. Wird nun noch die Temperaturkalibrierung (Abbildung 5.1-1) vergleichend hinzugezogen, so ist eine Korrelation beider Messungen zu finden. Dies führt zu dem Schluss, dass an der Position (b) während der Heizrate eine höhere Temperatur herrscht und in der Haltezeit die maximale Temperatur im Vergleich zur restlichen Probe länger einwirkt. Durch Simulationsrechnungen können die zuvor gemachten Annahmen bekräftigt werden [40, 42]. Ein weiterer Effekt, der ausgeschlossen werden kann, ist, dass aufgrund der Diffusion von Kohlenstoff Perkolation durch die Probe auftritt.

Abschließend kann angenommen werden, dass die Farbänderung der gesamten Proben sowohl aus der Diffusion des Kohlenstoffs als auch aus der Erzeugung von Sauerstoffleerstellen resultiert.

6.2.7 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur weiteren Charakterisierung wurde die spezifische elektrische Leitfähigkeit von FAST und HP gesintertem TO150 mit einer Dichte von 95 % bestimmt. Wie aus Abbildung 5.3-17 zu entnehmen ist, ist tendenziell der gleiche Verlauf zwischen FAST und HP zu finden. Jaiwen et al. [122] untersuchten in der SPS und Li et al [123] unter Hochdruck (4,7 GPa) dicht gesintertes 8YSZ und fanden bei 800 °C eine totale spezifische elektrische Leitfähigkeit von ca. $1,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. Ebenso wird in der Literatur für konventionell gesintertes 8YSZ eine Leitfähigkeit von $1,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ angegeben [36]. Anhand von Gleichung 4.4-8 wurden Leitfähigkeiten von etwa $9,4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ für HP und ca. $8,4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ für FAST berechnet. Die Messung zeigt, dass die HP-Probe eine um 10 % höhere Leitfähigkeit aufweist. Der Unterschied zwischen den hier gemessenen Leitfähigkeiten und den Literaturwerten mag in der Dichte liegen, da es sich in der Literatur um dichte Materialien (99 %) handelt. Anscheinend wirkt sich weder SPS, FAST, HP noch konventionelles Sintern auf die elektrische Leitfähigkeit des 8YSZ aus. Ein Einfluss des Kohlenstoffs auf die Leitfähigkeit des 8YSZ konnte in den hier durchgeführten Untersuchungen nicht gefunden werden.

6.2.8 Vergleich von FAST und SPS

Wie in Abbildung 5.3-13 zu erkennen ist, weisen die Verdichtungskurven von FAST und SPS keine signifikanten Unterschiede auf. Es ist ein Unterschied von 1,5 % in der finalen Dichte zwischen FAST und HP zu verzeichnen. Dieser liegt allerdings im Bereich des Fehlers der Dichtebestimmung bzw. der Abweichungen der bei unabhängigen Sinterexperimenten gemessenen Enddichten. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass durch die relativ geringe Wärmeleitfähigkeit die Position der Temperaturmessung zu einem weniger signifikanten Unterschied zwischen der Temperatur der Probe und der Messposition führt.

Ein Unterschied ist in der Korngröße der SPS und FAST gesinterten TO150-Proben zu finden. Die Körner in der SPS gesinterten Probe sind im Vergleich zu FAST unter identischen Sinterbedingungen (Heizrate, Druck, maximale Temperatur und Haltezeit) um 20 % größer. Dies deutet auf eine höhere Maximaltemperatur während des Sinterns hin [1, 89, 117].

Als weiterer Hinweis auf eine höhere reale Temperatur kann ebenfalls die Messung der Diffusionstiefe des Kohlenstoffs verwendet werden (Abbildung 5.3-15). Wie zu erkennen ist, ist die Diffusionstiefe im Vergleich zu FAST an der gleichen Position mit $10,6 \mu\text{m}$ um $2,5 \mu\text{m}$ tiefer.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit aller drei Sintermethoden zeigt keine signifikanten Unterschiede untereinander (Abbildung 5.3-17). Somit kann geschlossen werden,

dass das Sintern mit SPS im Vergleich zu FAST, HP oder konventionellem Sintern keine Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit von 8YSZ hat.

6.3 ZnO

6.3.1 Pulveranalyse und Auswahlkriterium für die detaillierte Analyse

Hier wurde, wie bei den beiden Materialien zuvor, die Agglomeratgröße bestimmt und eine Auswahl getroffen, welches Pulver sich am besten für die Analyse des Sintermechanismus eignen würde.

Das NG20 weist mit 99,99 % im Vergleich zu NA90 mit 99,9 % eine höhere Reinheit auf (Tabelle 11.1-3). Bei der Laserbeugung zeigt das NA90, dass der Modalwert mit $\pm 3 \mu\text{m}$ im Vergleich zu NG20 ($\pm 5 \mu\text{m}$) eine geringere Abweichung vom mittleren Modalwert sowie eine bessere Reproduzierbarkeit der Gründichte aufweist. Bei NA20 wurden Unterschiede in der Gründichte von $\pm 5 \%$ und bei NA90 von $\pm 2,5 \%$ gefunden. Jedoch ist das ausschlaggebende Kriterium für die Wahl des NA90 zur detaillierten Untersuchung der Vorgänge während des Sinterns und der daraus resultierenden Proben das Kornwachstum. Abbildung 5.4-7 zeigt, dass – während in der HP beim NG20 mit Dichten kleiner 90 % die normierte Korngröße $G_n = 1$ ist – die FAST gesinterten Proben Körner mit $G_n = 1,75$ aufweisen. Dies macht einen direkten Vergleich zwischen FAST und HP sehr schwierig bis unmöglich. Ebenso können beim NG20 das Anfangsstadium und ein Teil des Zwischenstadiums des Sinterns aufgrund der Überhitzung in der hier standardmäßig verwendeten FAST-Anlage nicht analysiert werden.

6.3.2 Sinterverhalten von ZnO

NG20

Das Sinterverhalten von NG20 (Abbildung 5.4-3 (a)) zeigt zu Beginn der Sinterexperimente einen nahezu senkrechten Anstieg bis zu einer relativen Dichte von 80-85 %, wenn die Temperatur mit dem Pyrometer gemessen und kontrolliert wird. Dieser Anstieg resultiert aus dem ersten Abschnitt des Sinterprozesses, in dem die Erwärmung leistungskontrolliert gesteuert wird. Dies hat, wie bei den beiden zuvor besprochenen Pulvern, zur Folge, dass es zu einer Überhitzung im Pulver kommt. Die gemessene Überhitzung kann 110-130 K betragen und 45-65 sec andauern. Mit einer Wärmeleitfähigkeit von etwa $36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (30 °C) bis ca. $7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (800 °C) [81, 124], die ähnlich der von Al_2O_3 ist, wurde aus der Temperaturkalibrierung geschlossen, dass mindestens 1 min nötig ist, um eine homogene Temperaturverteilung in der gesamten Probe zu erhalten bzw. dass alle Bereiche der Probe der gleichen Temperatur ausgesetzt waren. Das Problem bei der Analyse von NG20 ist, dass Halsbildung, -wachstum und Verdichtung einsetzen, bevor die Temperatur gemessen und

gesteuert werden kann. Dies bedeutet, dass das Anfangsstadium und teilweise das Zwischenstadium des Sinterns messtechnisch in Bezug auf die Temperatur übersprungen wird und somit eine Analyse der Sinterkurve in diesem Bereich nicht möglich ist. Des Weiteren hat die Überhitzung zu Beginn des Sinterprozesses eine wesentlich größere Auswirkung auf den Formkörper, da der isotherme Abschnitt des Sinterprozesses im Vergleich zu den Al_2O_3 - und 8YSZ-Pulvern deutlich niedriger liegt.

Die Sinterkurve der Heißpresse (Abbildung 5.4-3 (a)) zeigt, dass die gleiche finale Dichte erreicht wird. Die auftretende Verschiebung von bis zu 190 °C der FAST- und HP-Kurven relativ zueinander kann hier ebenfalls dadurch begründet werden, dass das Pulver unterschiedlichen Temperaturprofilen ausgesetzt war.

Weiter stellt sich die Frage, ob von Beginn an ein Stromfluss durch die Probe stattfindet und somit eine Auswirkung auf die Verdichtung haben könnte. Bei einer Untersuchung dieser Möglichkeit wurde das Presswerkzeug dementsprechend modifiziert, dass lediglich ein Stromfluss durch die Stempel und das NA90 möglich war (Abbildung 3.3-2). Das Resultat dieses Experiments zeigte, dass es nicht möglich ist, die Probe und/oder das Presswerkzeug zu erwärmen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass im initialen Stadium kein elektrischer Strom direkt durch die Probe fließt. Die Arbeit von Misawa et al. [125] setzte sich mit der Fragestellung auseinander, ob es einen direkten Stromfluss durch ein n-dotiertes ZnO-Pulver ($G \approx 1\text{-}2\mu\text{m}$) während des Sinterns mittels SPS gibt. Hierbei wurde die Temperatur zum einen mit einem Thermoelement direkt im Pulver und einem weiteren seitlich in der Matriz e bestimmt. Es wurde festgestellt, dass es ab einer Temperatur von ca. 750 °C einen Unterschied von 200 K zwischen der auf der Außenwand der Matriz e und der in der Probe gemessenen Temperatur gibt.

Weiterhin wurde von Misawa et al. [125] die Auswirkung eines eventuell möglichen Stromflusses durch die Probe während des Sinterns auf deren elektrischen Widerstand untersucht. Das ZnO-Pulver wurde hierbei elektrisch von den Stempeln isoliert, sodass der Strom nur durch die Matriz e fließen konnte. Aus dem Vergleich zwischen elektrisch isoliertem und nicht isoliertem ZnO ging hervor, dass diese Modifikation keinen Einfluss auf die Widerstandsänderung und den absoluten elektrischen Widerstand der Probe hatte.

Dies lässt die Rückschlüsse zu, dass der Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften des ZnO größer ist, zumindest größer als ein durch die Probe fließender elektrischer Strom und die daraus resultierende intrinsische Joule'sche Erwärmung. Dies zeigen die Kurven HP und $\text{FAST}_{\text{Thermo}}$ in Abbildung 5.4-3 (b). Wenn der elektrische Strom wirklich einen signifikanten Einfluss auf das Sintern von NG20 hätte, dann sollte sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Kurven HP und $\text{FAST}_{\text{Thermo}}$ abzeichnen. Somit wird hier die Überhitzung zu

Beginn des Sinterns als der ausschlaggebende Faktor für die Unterschiede im Sinterverhalten zwischen FAST und HP angenommen. Dies führt zu dem Schluss, dass im Falle eines Stromflusses durch die Probe während des Anfangsstadiums und teilweise während des Zwischenstadiums des Sinterns dieser zu keiner messbaren Änderung im Verdichtungsverhalten führt.

Dies wird durch die Kurve FAST_{Pyro}, welche zum Vergleich in Abbildung 5.4-3 (b) dargestellt ist, bestätigt. Es ist ein signifikant unterschiedliches Sinterverhalten und eine höhere Enddichte im Vergleich zu den Kurven HP und FAST_{Thermo} zu erkennen. Sollten diese deutlichen Unterschiede aus einem intrinsischen Stromfluss resultieren, dann müssten diese ebenfalls bei der Messung mit dem Thermoelement zu finden sein. Doch ist dies nicht der Fall.

Einfluss des elektrischen Feldes

Nun stellt sich noch die Frage nach den möglichen Auswirkungen des elektrischen Feldes auf die Verdichtung in der FAST-Anlage (Kapitel 2.4.3). Unter Vermeidung der Überhitzung zu Beginn des FAST-Prozesses und der oben diskutierten Auswirkungen eines Stromflusses durch die ZnO-Probe könnte noch das elektrische Feld Einfluss nehmen. Sollte sich das Feld messbar steigend auf die Verdichtung von ZnO auswirken, dann müsste sich dies in einem Unterschied zwischen der FAST_{Thermo}-Kurve und der HP-Kurve (Abbildung 5.4-3 (b)) zeigen, was nicht der Fall ist.

NA90

Die Annahmen und Rückschlüsse über die Einflüsse auf das Verdichtungsverhalten, die für NG20 gemacht wurden, sollen für die Sinterkurven von NA90 übernommen werden.

Die Kurven von HP und FAST gesintertem NA90 (Abbildung 5.4-4) weisen einen Unterschied im Verdichtungsverhalten auf. Olevsky et al. [45] untersuchten den Einfluss zunehmender Heizraten auf die Sinterrate. Anhand von Modellrechnungen und Experimenten wurde gezeigt, dass die Verdichtungsrate mit steigender Heizrate zunimmt. Als Begründung wurde angeführt, dass die Oberflächendiffusion im Anfangsstadium nicht lange genug andauert, um die Porenoberflächen zu glätten. Dies wiederum hat zur Folge, dass die zur Verdichtung beitragende Korngrenzdiffusion, die erst bei höheren Temperaturen aktiviert wird, sowie das Vorhandensein von erheblichen Sinterspannungen, die umgekehrt proportional zu Halsgröße sind, gesteigert wird. Im Rückschluss bedeutet dies für das HP gesinterte NA90, welches von Beginn an mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} aufgeheizt wird, dass ein längerer Zeitraum bei niedrigeren Temperaturen gegeben ist, was eine Glättung der Oberfläche und Änderung des Oberflächenkrümmungsradius ermöglicht. Dies würde nach Olevsky et al. [45] zu einer niedrigeren Verdichtungsrate im Vergleich zu FAST führen. Diese Aussagen

korrelieren mit den hier gefundenen Resultaten, was ebenfalls anhand von Abbildung 6.3-1 verdeutlicht wird. Hier ist zu erkennen, dass das FAST gesinterte NA90 im Vergleich zu HP eine höhere Verdichtungsrate aufweist. Da bei dem hier verwendeten NA90 das Anfangsstadium des Sinterns mit FAST in den Bereich der energiegesteuerten Erwärmung fällt, in dem Heizraten bis zu 200 Kmin^{-1} auftreten können, kann es zu den oben erwähnten Effekten kommen, die somit zu einer unterschiedlichen Entwicklung der Interpartikelkontakte bzw. Porenoberflächen im FAST- und HP-Prozess führen.

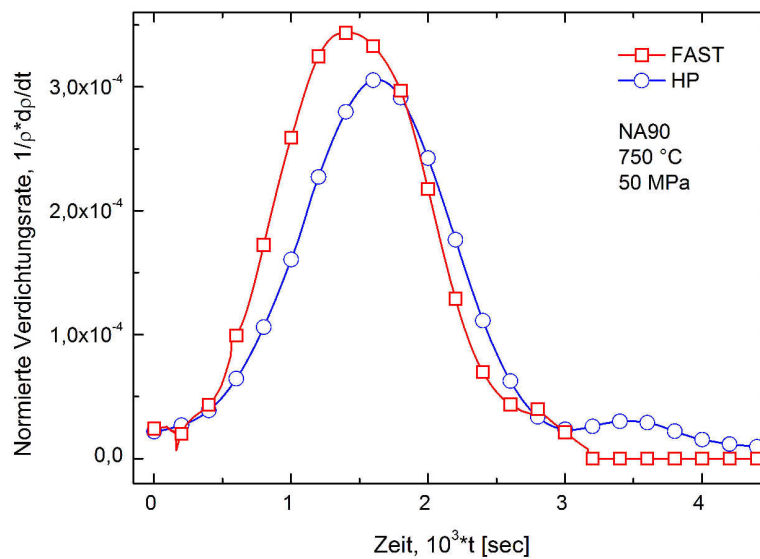


Abbildung 6.3-1 Verdichtungsrate von FAST und HP gesintertem NA90

Ein Unterschied zwischen den Kontaktflächen der FAST- und HP-Proben kann hier durch die Bestimmung des E-Moduls bestätigt werden. Wie in Abbildung 5.4-13 gezeigt, weist das FAST gesinterte NA90 bis zu einer Dichte von ca. 80 % einen höheren E-Modul auf. Da der E-Modul mit der Gesamtkontaktfläche der Pulverpartikel korrelierte, kann angenommen werden, dass diese für FAST gesintertes NA90 größer ist. Unter Verwendung der oben zitierten Aussage von Olevsky et al. [45] führt dies zu dem Schluss, dass es im Vergleich zu HP mehr Kontaktflächen in FAST gibt. Dies führt zu der Aussage, dass die Unterschiede im Gefüge, die durch die verschiedenen Temperatureinflüsse entstehen, ausschlaggebend für das weitere Verdichtungsverhalten sind [1].

Um diese Aussage weiter zu bestätigen, wurde das NA90 wie in Abschnitt 3.3 erläutert elektrisch isoliert in der FAST-Anlage gesintert (Abbildung 3.3-1). Es sind keine signifikanten Unterschiede im Verdichtungsverhalten zwischen den beiden Verdichtungskurven zu erkennen (Abbildung 5.4-5). Dies lässt darauf schließen, dass ein eventueller Stromfluss durch die Probe keinen messbaren Einfluss auf das Verdichtungsverhalten hat. Die Abweichungen um 1-1,5 % in der Dichte zwischen den Sinterkurven können aus den verschiedenen Wärme-

leitfähigkeiten für Grafit ($100\text{--}60\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, von RT-750 °C, Tabelle 11.2-1) und Al_2O_3 [34] sowie Unterschieden im Grünkörper resultieren [1].

Weiterhin können die Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abbildung 5.4-17 (b) einen Hinweis auf Unterschiede in den Kontaktflächen geben. Wie zu erkennen ist, weist das FAST gesinterte NA90 bei ungefähr gleicher Dichte im Vergleich zu HP einen geringeren Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur auf. Die elektrische Leitfähigkeit ist abhängig von der Gesamtkontaktfläche zwischen den Körnern und den Korngrenzen [36, 126, 127].

6.3.3 Analyse des Verdichtungsmechanismus

Zur Analyse des dominierenden Sintermechanismus wird hier das NA90 verwendet. Es wird hier davon ausgegangen, dass das Presswerkzeug bei FAST als Heizelement fungiert und alleine die Wärme in die Probe einbringt. Ein direkter Stromfluss durch die Probe und somit eine intrinsische Joule'sche Erwärmung werden nicht angenommen. Darauf weisen die Messungen des elektrischen Widerstandes hin. Bei einer Dichte von 60 % weist eine NA90-Probe einen Widerstand von $418\ \Omega$ (bei 450 °C) auf, der bis auf $202\ \Omega$ bei einer Dichte von 99 % (bei 750 °C) abnimmt (Abbildung 5.4-15). Dieser Widerstand ist im Vergleich zum Widerstand des Presswerkzeugs ($0,2\text{--}2\ \Omega$ bei RT), der mit zunehmender Temperatur abnimmt [109], je nach Temperatur um drei bis fünf Größenordnungen höher.

Wie bei den Pulvern Al_2O_3 und 8YSZ wurden zuerst der Druck- und der Korngrößenexponent bestimmt [1]. Für FAST und HP ergab sich hier ein Druckexponent von ca. $n \approx 1$ (Abbildung 5.4-10). Dies weist darauf hin, dass Gitter-, Korngrenzdiffusion, viskoses Fließen oder Korngrenzgleiten die dominierenden Mechanismen sein können.

Unter Verwendung der Deformationskarten von Frost und Ashby [110, 111] kann für ZnO unter den hier aufgebrachten Drücken und Temperaturen davon ausgegangen werden, dass Diffusionsmechanismen die kontrollierenden Verdichtungsmechanismen sind. Somit kann das plastische Fließen ausgeschlossen werden.

Bei der Bestimmung des Korngrößenexponenten hingegen ergaben sich unterschiedliche Werte für FAST und HP. So konnte für HP ein Druckexponent von $m \approx 3$ bestimmt werden. Dies bedeutet, dass bei dem HP gesinterten NA90 die Korngrenzdiffusion der dominierende Verdichtungsmechanismus ist. Die Bestimmung des Korngrößenexponenten mit den zugrunde gelegten Modellen ergab für FAST indessen einen Wert von etwa $m \approx 2,45$. Dies hat zur Folge, dass dem FAST-Prozess über die Exponenten kein eindeutig dominierender Diffusionsmechanismus zugeordnet werden kann [1]. In der Arbeit von Chen et al. [128] wurde der Einfluss eines realen Gefüges auf den Korngrößenexponenten untersucht. Es wurde gezeigt,

dass Inhomogenitäten im Sinterkörper einen signifikanten Einfluss auf den Korngrößenexponenten haben können und dieser nicht mehr adäquat durch vereinfachte Modelle zu beschreiben ist. Aufgrund der hier zur Gefügeanalyse angewendeten Probenpräparation konnte bei den Proben mit einer Dichte $< 80\%$ keine Messung der Poren- und Korngröße durchgeführt werden, die zu verlässlichen Resultaten bezüglich der Analysen von Chen et al [128] geführt hätte. Eine Möglichkeit, um diese Untersuchungen dennoch durchzuführen, wäre die Wahl einer anderen Probenpräparation (z. B. FIB), die kein Füllen der Poren mit dem Poliermittel zur Folge hat.

Als weitere Möglichkeit zur Identifizierung wurde ein Vergleich zwischen Literaturangaben und den hier bestimmten Aktivierungsenergien herangezogen. Gupta et al. [129] untersuchten das Verdichtungsverhalten und fanden im Zwischenstadium eine Aktivierungsenergie von 278 kJmol^{-1} in einem Temperaturbereich von $900\text{-}1000^\circ\text{C}$. Es wurde angenommen, dass die Diffusion von Sauerstoff entlang der Korngrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei. Weiterhin wurde postuliert, dass die Aktivierungsenergien für polykristallines und einkristallines ZnO ähnlich seien. Ewsuk et al. [130] untersuchten nano- und submikrokristallines ZnO bis zu einer Temperatur von 1550°C . Für das nanokristalline ZnO-Pulver wurde eine Aktivierungsenergie von $268 \pm 25 \text{ kJmol}^{-1}$ und für das submikrokristalline von $296 \pm 21 \text{ kJmol}^{-1}$ gefunden, die der Korngrenzdiffusion zugeordnet wurden. Hynes et al. [131] fanden bis zu einer Temperatur von 700°C bei ihren Untersuchungen zum Verdichtungsverhalten von ZnO eine Aktivierungsenergie von 275 kJmol^{-1} . Es wurde angenommen, dass die Diffusion von Zink oder Sauerstoff entlang der Korngrenzen der kontrollierende Mechanismus sei. In den Arbeiten von Tomlins et al. [132, 133] wurde die Aktivierungsenergie für Gitterdiffusion von Zink und Sauerstoff im Einkristall in einem Temperaturbereich von $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ untersucht. Hierbei wurden 372 kJmol^{-1} für die Gitterdiffusion von Zink und $347\text{-}405 \text{ kJmol}^{-1}$ für Sauerstoff bestimmt. Zink diffundiert im Vergleich zu Sauerstoff etwa um 2 Größenordnungen schneller im Einkristall.

Mit den hier erhaltenen Werten von $215 \pm 65 \text{ kJmol}^{-1}$ für FAST und $190 \pm 45 \text{ kJmol}^{-1}$ für HP liegen diese Werte näher an den Arbeiten von Gupta et al., Ewsuk et al. und Hynes et al. Wie zuvor erwähnt wurde für HP über den Druck- und Korngrößenexponenten die Korngrenzdiffusion als dominierender Mechanismus bestimmt. Für FAST konnte diese eindeutige Aussage nicht getroffen werden. Wie Tomlins et al. [132, 133] in ihren Arbeiten zeigen, wird eine im Vergleich zu den oben angegebenen Literaturstellen, die die Korngrenzdiffusion als dominierenden Verdichtungsmechanismus angeben, um etwa $95\text{-}125 \text{ kJmol}^{-1}$ höhere Aktivierungsenergie für die Gitterdiffusion benötigt. Die Extrapolation des Diffusionskoeffizienten aus den Arbeiten von Tomlins et al. [132, 133] ergibt bei 750°C einen Wert von $D < 10^{-18}$

$^{18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die hieraus bestimmte mittlere Diffusionsstrecke berechnet sich nach einer Haltezeit von einer Stunde zu ca. $x \approx 0,8 \text{ nm}$, unter der Annahme, dass $x \approx \sqrt{2Dt}$ ist [1]. Diese Diffusionsstrecke ist bei der hier beobachteten Verdichtung von NA90 insuffizient. Diese Folgerungen führen zu dem Schluss, dass die Wahrscheinlichkeit für Gitterdiffusion relativ gering ist und somit nicht der dominierende Mechanismus sein wird.

6.3.4 Einfluss der Sintersysteme auf das ZnO

Es bleibt noch zu klären, ob der Grafit je nach Sinteranlage einen unterschiedlichen Einfluss auf das Sinterverhalten bzw. die elektrische Leitfähigkeit hat.

Die XPS-Übersichtsspektren von bei 750°C gesinterten und etwa 95 % dichten NA90-Proben konnten eindeutig ZnO zugewiesen werden (Abbildung 5.4-14). Die Intensität für Kohlenstoff (284,5 eV [77]) von HP und FAST ist nicht signifikant höher als der Untergrund. Dies deutet darauf hin, dass Kohlenstoff in keiner eindeutig detektierbaren Menge in das ZnO diffundiert. Da die Proben unter Vakuum gebrochen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Verunreinigungen im Pulver oder durch den Sinterprozess eingebrachten Kohlenstoff handelt und nicht um Adsorbate auf der Bruchfläche.

Aufgrund der Tatsache, dass nur ein geringer Anteil Kohlenstoff detektiert wurde, wird davon ausgegangen, dass keine Perkolation aufgrund des Kohlenstoffgehalts möglich ist, denn hierfür ist ein Anteil von mindestens 16 Vol% erforderlich [1].

Es stellt sich weiterhin die Frage, ob die reduzierende Atmosphäre in unterschiedlichem Umfang und in Abhängigkeit vom Sinterprozess zur Erzeugung weiterer Sauerstoff-leerstellen führt [81, 126]. Hierfür wurde das Valenzbandmaximum bestimmt. Abbildung 6.3-2 zeigt die Bestimmung des Valenzbandmaximums für FAST und HP gesintertes NA90. Durch eine lineare Extrapolation der beiden Kurven auf eine Intensität von $I = 0$ kann ein Valenzbandmaximum von ca. 3,19 eV bestimmt werden. Dieses Resultat zeigt, dass, wenn es Auswirkungen des Vakuums auf die elektrischen Eigenschaften des NA90 gibt, diese unabhängig von der Sintermethode sind.

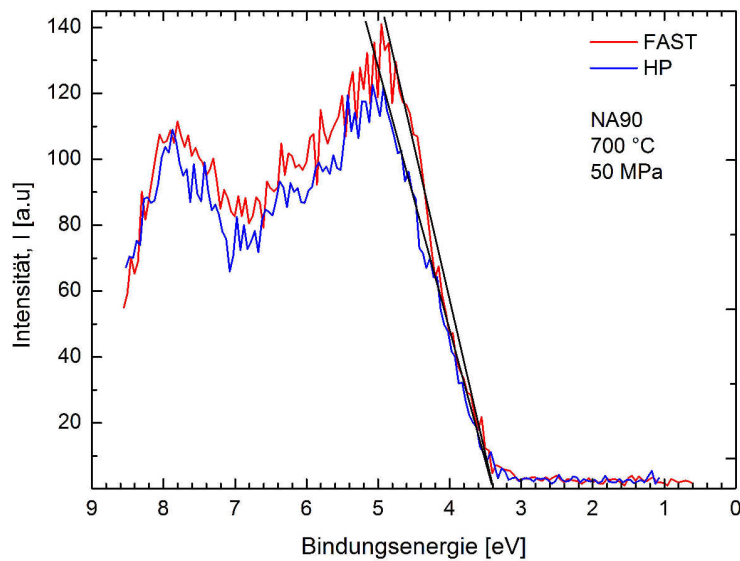


Abbildung 6.3-2 Bestimmung des Valenzbandmaximums von FAST und HP gesintertem NA90 mittels XPS

6.3.5 Gefügeanalyse

Analyse der lokalen Dichte und der Porenorientierung

Die Bestimmung der lokalen Dichte von NG20 und NA90 in Abhängigkeit von der Messposition zeigt, dass es keine signifikanten Unterschiede gibt. Ebenso zeigt die Analyse der Porenorientierung (Abbildung 5.4-9), dass es keine bevorzugte Ausrichtung gibt.

Auch hier kann, wie schon zuvor bei Al_2O_3 und 8YSZ besprochen, geschlossen werden, dass die Faktoren, die FAST und HP unterscheiden, keinen Einfluss auf die Poren und lokale Dichte von ZnO haben.

Der Sinterpfad

Während für die Poren kein Einfluss in Bezug auf das Herstellungsverfahren gefunden wurde, ist das Kornwachstum von der Sintermethode abhängig.

NG20

Bei NG20 ist bei dem FAST gesinterten NG20 eine normierte Korngröße von $G_n = 1,75$ im Gegensatz zu dem HP gesinterten Pulver mit $G_n = 1$ zu verzeichnen (Abbildung 5.4-7). Bei einer Dichte von 99 % ist die Korngröße bei FAST um einen Faktor von 1,3 größer. Um bei HP-Proben mit einer Dichte von 99 % dieselbe Korngröße zu erhalten, muss bei HP die Haltezeit um 45-60 min verlängert bzw. die Temperatur entsprechend erhöht werden.

Die Diskussion über das Kornwachstumsverhalten von NG20 muss hier in Bereiche mit und ohne Stromfluss durch die Probe untergliedert werden.

Es wird hier davon ausgegangen, dass im Anfangsstadium des Sinterns kein Strom durch den NG20-Formkörper fließen kann und somit keine intrinsische Joule'sche Erwärmung stattfindet. Dies konnte durch entsprechend modifizierte Experimente (Abschnitt 3.3 und 5.4.5) gezeigt werden. Zwar weist das NG20 bei derselben Dichte eine höhere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum NA90 auf (Abbildung 5.4-17 (a)), doch wird angenommen, dass beide Pulver tendenziell ein vergleichbares Verhalten zeigen.

Es wird davon ausgegangen, dass zu Beginn des Sinterprozesses die Temperatur allein die Abläufe im NG20 beeinflusst. Die anfängliche Überhitzung und Heizrate kann zu gänzlich unterschiedlicher Halsbildung bzw. unterschiedlichem Halswachstum, Verdichtungs- und Kornwachstumsverhalten zwischen FAST und HP gesintertem ZnO führen [1, 45]. Bei der Messung und Kontrolle der Temperatur durch ein Thermoelement bei FAST konnte die Überhitzung vermieden werden (Abbildung 5.4-7), was zu einer Korngröße von $0,100\text{ }\mu\text{m}$ ($G_n \approx 1,1$) bei einer Dichte von 73 % führte. Bei diesem Versuch kam es zu keiner Überhitzung und die Heizrate betrug während der gesamten Heizphase 10 Kmin^{-1} . Dies zeigt, dass gerade dieser Teil des FAST-Prozesses nicht zu vernachlässigen ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass zuerst Verdichtung in den Agglomeraten stattfindet, die nicht mit einer makroskopisch messbaren Verdichtung einhergehen muss. Ist die Verdichtung in den Agglomeraten abgeschlossen, kann es dort schon zu Kornwachstum kommen. Dafür würde die normierte Korngröße von $G_n = 1,75$ der FAST gesinterten Proben gegenüber HP mit $G_n = 1$ bei Dichten $< 90\text{ }\%$ sprechen.

Bei einer Dichte von etwa 99 % und einer Temperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ weist die NG20-Probe einen Widerstand von etwa $20\text{ }\Omega$ auf, der im Vergleich zum Presswerkzeug bei dieser Temperatur um etwa vier Größenordnungen höher sein kann [109].

Mit zunehmender Dichte und steigenden Temperaturen nimmt die elektrische Leitfähigkeit des NG20 zu (5.4-17 (a)). Somit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es durch einen intrinsischen Stromfluss zu einer Erhöhung der Temperatur in der Probe kommt, die das Gefüge beeinflussen kann. Misawa et al. [125] fanden bei ihren Untersuchungen der Bruchflächen an dotiertem ZnO, dass es eindeutige Unterschiede im Gefüge zwischen mit elektrischem Strom durchflossener und elektrisch isolierter Probe gibt. Bei der Versuchsanordnung, die keinen Stromfluss durch die Probe zulässt, konnten die Korngrenzen deutlich identifiziert werden. Bei der mit Strom durchflossenen Probe war es hingegen nicht möglich, klare Korngrenzen zu beobachten.

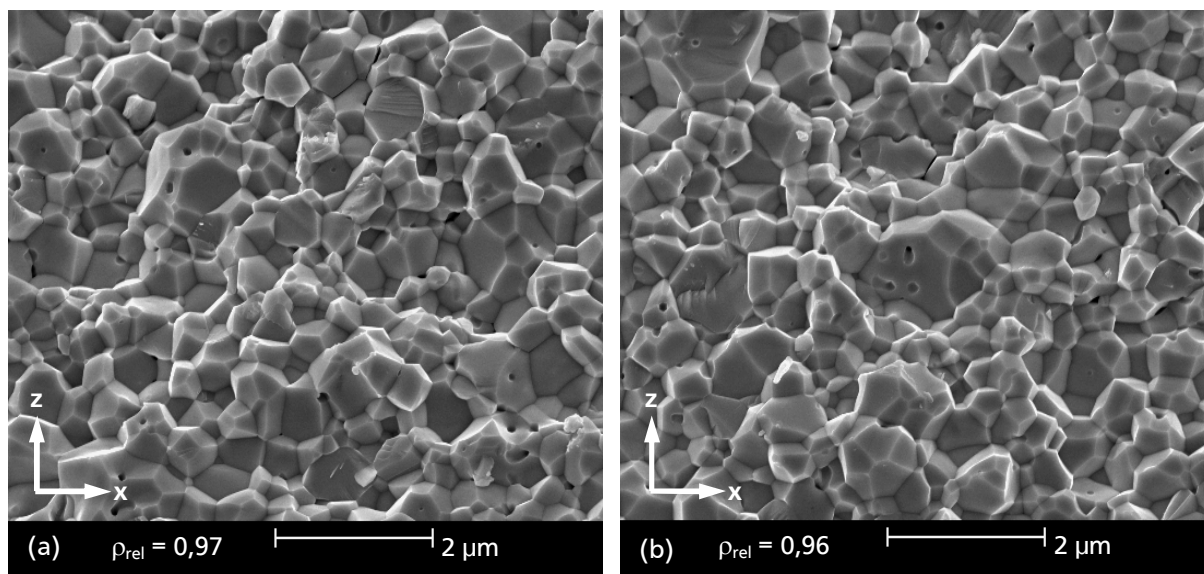


Abbildung 6.3-3 Bruchflächen von FAST gesintertem NG20 (a) mit möglichem Stromfluss durch die Probe, (b) mit Al_2O_3 -Plättchen zwischen den Grafitstempeln veränderter Stromfluss durch die Probe (Abbildung 3.3-1)

Wie in Abbildung 6.3-3 gezeigt, gibt es keine Unterschiede von elektrisch isoliertem und nicht isoliertem NG20. Die Korngrenzen sind bei beiden Bruchflächen deutlich zu identifizieren. Die hier gemachten Aufnahmen korrelieren nicht mit den Aussagen von Misawa et al. [124], die dies als eindeutigen Einfluss des Stromflusses durch die Probe postulierten. Doch stellt sich die Frage, welche Auswirkungen die Dotiermittel auf das Gefüge in den Arbeiten von Misawa et al. [124] haben. Da das hier verwendete Pulver nicht mit den Dotierelementen Al_2O_3 , TiO_2 und CoO mit molaren Anteilen von $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CoO} = 100:2:2:2$ gemischt war, ist es möglich, dass sich ein stattfindender Stromfluss nicht merklich auf das Gefüge auswirkt.

Es kann hier aufgrund des geringeren Widerstandes der dichten NG20-Probe nicht ausgeschlossen werden, dass es einen Stromfluss durch die Probe geben kann. Doch sind die Auswirkungen vermutlich zu gering, um einen messbaren Effekt auf die Korngröße zu haben. Dies zeigt die im Sinterpfad für NG20 (Abbildung 5.4-7) gezeigte Korngröße einer elektrisch isolierten Probe (Abbildung 3.3-1). Es ist zu erkennen, dass diese isolierte Probe mit dem Sinterpfad von FAST mit möglichem Stromfluss durch die Probe korreliert.

Als letzter zu diskutierender Punkt bleibt das elektrische Feld. Jin et al. [134, 135] haben an halbleitendem Bariumtitanat (BaTiO_3) Untersuchungen bezüglich des Kornwachstums durchgeführt und prinzipiell einen Einfluss gefunden. In diesen Arbeiten wurde die Abhängigkeit des Kornwachstums von der Richtung des elektrischen Feldes, der Quantität und Art von Dotiermitteln sowie der verwendeten Atmosphäre analysiert. Hierbei wurde eine elektrische Feldstärke von 2 Vmm^{-1} angelegt. Diese Feldstärken sind höher als die während des FAST-Prozesses an der Probe zu erwartenden. Bei einer 99 % dichten ZnO -Probe wäre die

maximal mögliche elektrische Feldstärke (siehe Diskussion zu Al_2O_3 und 8YSZ) bei einer Spannung von 5 V etwa $1,25 \text{ Vmm}^{-1}$. Es ist somit prinzipiell möglich, dass ein elektrisches Feld einen Einfluss auf die Korngröße haben könnte. Es lässt sich anhand der hier durchgeführten Versuche nicht eindeutig klären, ob es einen Einfluss durch das Feld gibt. Weiter stellt sich die Frage nach der benötigten Stärke des elektrischen Feldes in dem hier betrachteten Temperaturbereich, um das ZnO zu beeinflussen. Ebenso die Frage nach der Auswirkung auf die Körner, denn nach Jin et al [134, 135]. sind mehrere Parameter für das Wachstumsverhalten verantwortlich (siehe oben).

NA90

Das NA90 weist, im Vergleich zu und bei NG20 diskutiert, bis zu einer Dichte von etwa 90 % einen geringeren Einfluss des Sinterverfahrens auf die Korngröße auf (Abbildung 5.4-8). Die Überhitzung hat im Vergleich zu NG20 offenbar einen geringeren Einfluss auf die Verdichtung der Agglomerate und das resultierende Kornwachstum in den Agglomeraten von NA90. Dies lässt sich durch die unterschiedliche Primärpartikelgröße erklären. Die Primärpartikel sind im Vergleich zu NG20 etwa 3 bis 7-fach größer. Somit reagiert das NA90 weniger empfindlich auf die aktuelle Temperatur [1, 15]. Die normierte mittlere Korngröße beträgt bei FAST-Proben (Dichten < 90 %) $G_n \approx 1,1-1,2$ und bei HP $G_n \approx 1,0$.

Wie es scheint hat der elektrische Strom keinen messbaren Einfluss auf das Kornwachstum ab Dichten > 90 %. Der elektrische Widerstand einer 99 % dichten NA90-Probe ist bei 750 °C mit 30 Ω im Vergleich zum Presswerkzeug um bis zu vier Größenordnungen höher [109]. Dies weist auf die Möglichkeit hin, dass ein Strom durch die Probe fließt, der allerdings wesentlich geringer ist als der durch das Presswerkzeug fließende. Dennoch ist es möglich, dass dieser Strom durch intrinsische Joule'sche Erwärmung die Proben temperatur steigert und einen Einfluss auf das Kornwachstum und Gefüge haben könnte [40, 125]. Doch wie in Abbildung 5.4-8 gezeigt, weist eine elektrisch isolierte Probe (Abbildung 3.3-1), wie schon beim NG20 gezeigt, keine signifikante Abweichung vom Sinterpfad der FAST gesinterten Proben, die nicht elektrisch isolierten waren. Dies führt hier zu dem Schluss, dass der elektrische Strom keinen messbaren Einfluss auf das Kornwachstum hat.

Bleibt die Frage nach dem unterschiedlichen Kornwachstumsverhalten zwischen FAST und HP. Natürlich kann die Überhitzung einen Einfluss auf das spätere Kornwachstumsverhalten haben. Weiter könnten noch Phänomene wie „particle-drag“, „solute-drag“, „impurity-drag“ und „pore-drag“ zu einem unterschiedlichen Kornwachstumsverhalten führen [1]. Es ist davon auszugehen, dass die drei erstgenannten sich bei beiden Sintermethoden gleichermaßen auswirken, da es sich immer um dasselbe Pulver handelte. Es konnten im Rahmen

dieser Arbeit keine aussagekräftigen Untersuchungen durchgeführt werden, die eine Auswirkung oder/und Unterschiede von „pore-drag“ zeigen würden.

Wie zuvor beim NG20 erörtert, könnte prinzipiell das elektrische Feld einen Einfluss auf das Gefüge haben, was hier ebenfalls nicht eindeutig geklärt werden konnte.

6.3.6 Der elektrische Widerstand

Der elektrische Widerstand von ZnO ist von mehreren Faktoren abhängig [81, 126]. Hierzu zählen die Dichte der Probe, die Ladungsträgerkonzentration, die Ladungsträgerbeweglichkeit, die Bandlücke, Dotierung (gezielte oder durch Verunreinigungen des Pulvers), Struktur und elektronische Zustände an den Korngrenzen, um nur einige zu nennen. Hier wird angenommen, dass der Einfluss der Verunreinigungen vernachlässigt werden kann, da es sich um dasselbe Pulver handelt. Wie die hier unternommenen XPS-Experimente zeigen, scheint es ebenfalls keine signifikanten Einflüsse der Sintermethode auf die elektronische Struktur des ZnO zu haben (Abschnitt 6.3.4). Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnten nicht alle sich auf den Widerstand auswirkenden Einflüsse untersucht werden.

Deshalb soll hier nur auf die Dichteabhängigkeit des Widerstandes eingegangen werden (Abbildung 5.4-16). Mit zunehmender Dichte wird die Gesamtkontaktfläche der Körner größer und somit der Widerstand des ZnO geringer. Dies ist weiterhin der In-situ-Messung (in SPS-Anlage) der Änderung des elektrischen Widerstandes von NA90 zu entnehmen (Abbildung 5.4-15). Die größte Änderung des elektrischen Widerstands fand während des Sinterns in einem Dichtebereich von 58-62 % statt, in dem dieser um etwa 4 Größenordnungen abnahm. Im Zwischen- und Endstadium nimmt der Widerstand um etwa weitere 200 Ω ab. Misawa et al. [125] fanden beim Sintern von n-dotiertem ZnO in einer SPS-Anlage tendenziell vergleichbare Resultate.

In Abbildung 5.4-16 sind die Widerstandskurven von FAST gesintertem NA90 und in 5.4-17 (b) vergleichend zu HP gezeigt. Unter der Annahme, dass lediglich die Temperatur einen Einfluss auf das Gefüge hat (siehe Kapitel 6.3.1 und 6.3.2), lässt sich aus dieser Darstellung folgern, dass die Gesamtkontaktfläche ausschlaggebend für den Widerstand ist. Bei einer Dichte von ca. 75 % findet noch kein signifikantes Kornwachstum statt (Abbildung 5.4-8) und kann daher die Korngröße als konstant angesehen werden. Die XPS-Messungen, sowohl das Übersichtspektrum (Abbildung 5.4-13) als auch die Detailspektren, haben gezeigt, dass das NA90-Pulver bei Dichten < 90 % nicht sehr sensitiv auf das Sinterverfahren reagiert. Weiter zeigte die Bestimmung des Valenzbandmaximums (Abbildung 6.3-2), dass die elektronischen Zustände des ZnO an den Korngrenzen für beide Sinterverfahren keine mess-

baren Unterschiede aufweisen und somit den gleichen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern sollten [126, 127, 136]. Der Unterschied der FAST und HP gesinterten Proben, der anhand der hier durchgeführten Messungen diskutiert werden kann, liegt in deren Gesamtkontaktfläche. Dies kann ebenfalls durch die Messung des E-Moduls gezeigt werden (Abbildung 5.4-13). Diese zeigt, dass bei der hier betrachteten Dichte bis 75 % der E-Modul, der proportional zur Gesamtkontaktfläche der Körner ist, bei der FAST gesinterten Probe im Vergleich zur HP höher ist. Dies kann als Grund für die bessere Leitfähigkeit des FAST gesinterten NA90 angesehen werden.

Prinzipiell sollen die über das NA90 gemachten Aussagen für das NG20 gelten. Dennoch wären direkte Vergleiche und eine Diskussion bezüglich des elektrischen Widerstandes mit den hier unternommenen Versuchen zwischen FAST und HP gesintertem NG20 zu spekulativ. Wie den Verdichtungskurven (Abbildung 5.4-3) und dem Sinterpfad (Abbildung 5.4-7) zu entnehmen ist, hat die Überhitzung am Anfang des Sinterprozesses eine nicht vernachlässigbare Auswirkung auf die Probe (Abschnitt 6.3.5).

Zur Klärung der Unterschiede wären hier noch weitere Messungen vorzunehmen, wie die Impedanzspektroskopie, die einen Aufschluss über die Beiträge der Leitfähigkeit der Korngrenzen und des Volumens von FAST und HP gesintertem ZnO geben kann [127, 136]. Eine weitere Möglichkeit zur Klärung der Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen FAST und HP wäre die Messung/Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und deren Beweglichkeit [81, 126].

6.3.7 Vergleich von FAST und SPS

Beim direkten Vergleich von SPS und FAST gesintertem NA90 ist eine relative Verschiebung auf der Zeit- bzw. der Temperaturachse zu verzeichnen (Abbildung 5.4-18). Zum besseren Vergleich der beiden Kurven wurde die normierte Verdichtungsrate bestimmt (Abbildung 6.3-4). Wie zu erkennen ist, weist das mit SPS gesinterte NA90 bei einer gemessenen Temperatur von ca. 640 °C eine maximale Verdichtungsrate von $3,5 \times 10^{-4}$ und FAST von $3,44 \times 10^{-4}$ bei ca. 690 °C auf. Infolgedessen kann davon ausgegangen werden, dass FAST und SPS während des Sinterns von NA90 keine signifikanten Unterschiede im Verdichtungsverhalten aufweisen. Der deutlichste Unterschied ist die relative Verschiebung der Kurven auf der Zeit- bzw. Temperaturachse. Diese deutet darauf hin, dass die tatsächliche Temperatur in der SPS-Anlage höher sein könnte.

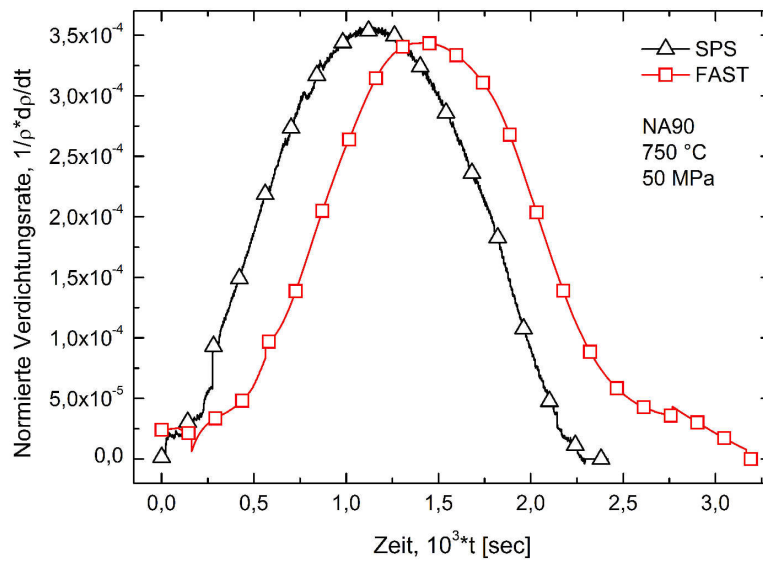


Abbildung 6.3-4 Normierte Verdichtungsrate von FAST und SPS gesintertem NA90

Die Bestimmung des E-Moduls zeigt mit Werten von $127 \pm 3,5$ GPa für SPS und 122 ± 4 GPa für FAST bei einer Dichte von 99 % keinen signifikanten Unterschied.

Die Korngröße der SPS gesinterten Probe weist mit $1,66 \mu\text{m}$ ($G_n = 5,2$) eine um $0,61 \mu\text{m}$ größer Korngröße im Vergleich zu FAST gesintertem NA90 mit $1,05 \mu\text{m}$ ($G_n = 3,25$) auf. Da alle Sinterparameter (Druck, Atmosphäre, Heizrate und maximale Temperatur) dieselben waren, weist die größere Korngröße darauf hin, dass die gemessene Temperatur nicht der tatsächlichen entspricht. Um eine vergleichbare Korngröße mittels FAST zu erhalten, müsste die Probe bei einer Temperatur von mindestens 800°C und wenigstens 1 h Haltezeit gesintert werden.

Dies führt zu der Betrachtung des Unterschiedes zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur. Zuerst muss erwähnt werden, dass die Temperaturhistorie zwischen FAST und SPS verschieden ist. So hat bei SPS durch die Messung der Temperatur mit dem Thermoelement keine Überhitzung der Probe stattgefunden. Die schnellere Heizrate zu Beginn des FAST-Prozesses sollte sich nach Olevsky et al. [45] in einer Steigerung der Verdichtungsrate bemerkbar machen. Somit müsste die FAST-Kurve zu niedrigeren Temperaturen relativ zur SPS-Kurve verschoben sein (Abbildung 5.4-18), was im Widerspruch zu den hier erhaltenen Resultaten steht. Unter der Annahme, dass dieselben Mechanismen in FAST und SPS ablaufen, ist davon auszugehen, dass die gemessene Temperatur niedriger als die tatsächliche ist [89]. Dies würde die größeren Körner im Gefüge des SPS gesinterten NA90 erklären.

Falls bei höheren Dichten ein durch die Probe fließender Strom auftreten sollte, kann es zu intrinsischer Joule'scher Erwärmung kommen, die einen Einfluss auf das Kornwachstum haben kann. Die Leitfähigkeiten der FAST- und SPS-Probe zeigen mit etwa 30Ω bzw. 35Ω

bei einer Dichte von 99 % und einer Temperatur von 750 °C keinen deutlichen Unterschied. Somit sollte der elektrische Strom, der durch die Proben fließen könnte, in beiden Anlagen zu etwa der gleichen Temperaturerhöhung in der Probe führen.

Das elektrische Feld ist vergleichbar mit dem in der FAST-Anlage. Somit kann davon ausgegangen werden, dass, wenn es einen Einfluss geben sollte, dieser sich in beiden Anlagen gleich auf das NA90 auswirken müsste.

6.4 Vergleichende und zusammenfassende Diskussion

Die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate verdeutlichen, dass das Sintern mit FAST bzw. SPS nicht bei jedem Material dazu führt, dass die Verdichtung beschleunigende Sintermechanismen aktiviert werden bzw. Phänomene (z. B. Plasma, Reinigung der Oberfläche usw.) auftreten, die zu einer signifikanten Steigerung der Verdichtungsrate führen. Hier konnte an allen Pulvern gezeigt werden, dass ein elektrischer Stromfluss durch die Probe und die damit einhergehende Joule'sche Erwärmung nicht maßgeblich oder zwangsläufig zu einer signifikanten Steigerung der Verdichtung führt. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die tatsächliche Temperatur während der Sinterprozesse den größten Einfluss auf das Verdichtungsverhalten und das Gefüge während des Sinterns hat.

Bei Materialien mit einer besseren elektrischen Leitfähigkeit kommt es durchaus zu einer Verbesserung des Sinterverhaltens von FAST gegenüber HP. Dennoch kann das Sintern mit FAST bzw. SPS zu Resultaten führen, wie hier am ZnO dargestellt, die nicht erwünscht sind. Der große und bei den hier verwendeten Materialien vermutlich einzige Vorteil gegenüber dem Heißpressen, besteht in den hohen Heizraten, die verwendet werden können und somit die Sinterzyklen verkürzen. Ebenso ermöglicht FAST durch die hohen Abkühlraten, dass z. B. das Gefüge sozusagen jederzeit eingefroren und untersucht werden kann. Ebenso kann (wenn erwünscht) ein Gradient im Gefüge durch schnelle Heizraten, kurze Haltezeiten und schnelle Abkühlraten erzeugt werden. Es ist anzumerken, dass das FAST- oder SPS-Sintern nicht die einzige Methode ist, um Formkörper mit einem feinen Gefüge herzustellen.

Weiterhin zeigte sich, dass die Verläufe der Sinterkurven und die Enddichte der Proben nicht alleine von der Sintermethode abhängen, sondern auch von Parametern (z. B. Ort und Art der Temperaturmessung), die durch den Aufbau der Sinteranlagen vorgegeben sind. Auch haben die verwendeten Presswerkzeuge einen merklichen Einfluss auf das Sintern, wie die Verwendung des Presswerkzeuges der FAST-Anlage in der Heißpresse verdeutlichte.

Diese Arbeit zeigt, dass nicht alle Fragen bezüglich des FAST- bzw. SPS-Prozesses geklärt sind. Doch gerade diese Fragen führen zu neuen Ansätzen, aus denen ein besseres Verständnis und bessere Kenntnis über die Abläufe während des Sinterns mittels dieser Methode resultieren kann.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Verdichtungsverhalten dreier Oxidkeramiken, die mittels der „Field Assisted Sintering Technique (FAST)“, dem äquivalenten „Spark Plasma Sintering (SPS)“ und in der „Heißpresse (HP)“ gesintert wurden, vergleichend gegenübergestellt.

Die Kalibrierungen und Modifikationen der FAST- und HP-Anlage haben gezeigt, dass nicht nur die Sinterparameter (Druck, Temperatur, Heizrate, Haltezeit und Atmosphäre) zu beachten sind, sondern auch die maschineneigenen Merkmale.

Die Temperaturkalibrierungen haben gezeigt, dass unterschiedliche Mindesthaltezeiten bei FAST und HP benötigt werden, bis die Temperatur homogen über die gesamte Probe verteilt ist. Ebenso muss die Temperaturhistorie der gesinterten Pulver berücksichtigt werden. Dies resultiert aus der Tatsache, dass in der FAST-Anlage (Standardmodifikation, Tabelle 3.1-1) anfänglich (bis 450 °C) nur energiegesteuert aufgeheizt werden kann, was zur Folge hat, dass zu Beginn der Sinterversuche mit Heizraten von 150-200 Kmin⁻¹ aufgeheizt wurde und es zu einer Überhitzung von bis zu 130 K kam. Je nach Pulver hatte diese Überhitzung einen unterschiedlich starken Einfluss auf das weitere Sinterverhalten der FAST gesinterten Pulver. Versuche, bei denen die Überhitzung verhindert werden konnte, zeigten einen deutlichen Unterschied im Sinterverhalten der Pulver im Vergleich zu den Sinterexperimenten mit Überhitzung.

Weiterhin haben Experimente mit unterschiedlicher Positionierung des Pyrometers und Thermoelements gezeigt, dass es zu verschiedenen Verdichtungsverhalten kommen kann.

Auch haben die Presswerkzeuge einen Einfluss auf das Verdichtungsverhalten. Dies hat die Verwendung eines Presswerkzeuges der FAST-Anlage in der HP gezeigt. Weiterhin wiesen die FAST-Presswerkzeuge nicht immer die gleiche elektrische Leitfähigkeit auf. So variierte die Leitfähigkeit von 0,2-2 Ω (bei RT) alleine durch die verwendete Grafitfolie. Die Grafitfolie hatte einen entscheidenden Einfluss auf die Passgenauigkeit der Bestandteile des Presswerkzeugs und somit wiederum auf die elektrische Leitfähigkeit.

Die Pulver wurden bezüglich der elektrischen Eigenschaften ausgewählt. Hierfür wurde α -Al₂O₃ als isolierendes, 8 Mol% Y₂O₃ stabilisiertes ZrO₂ (8YSZ) als Ionen leitendes und ZnO als halbleitendes Material ausgewählt.

Das Sintern von reinem submikrokristallinem Al₂O₃ mittels HP und FAST mit den gleichen Parametern (Heizrate, Temperatur, Haltezeit und mechanischem Druck) hat gezeigt, dass die Verdichtung offenbar von Beginn an durch den FAST-Prozess gesteigert wurde. Die FAST gesinterten Proben begannen im Vergleich zu den HP-Proben bei tieferen Temperaturen

zu sintern. Um die gleiche Dichte zu erreichen, musste bei gleicher Temperatur in der Heiß-
presse die Haltezeit entsprechend verlängert werden. Hier wurde bewiesen, dass die vorüber-
gehende Überhitzung zu Beginn des Sinterprozesses diesen Unterschied hervorruft. Es wird
angenommen, dass die Überhitzung im Anfangsstadium des Sinterns zu einer globalen Er-
hhung der Interpartikelkontakte führt, aber zu keiner Vergrößerung der mittleren Kontakt-
flche zwischen den einzelnen Partikeln. Weiterhin wird angenommen, dass sich durch die
hohe anfängliche Heizrate die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel bzw. Poren von der des
in der HP gesinterten Pulvers unterscheidet. Experimente mit TMDAR, bei denen die über-
hitzung vermieden wurde, zeigten eine Annäherung der Verdichtungskurven und die Unter-
schiede wurden geringer bzw. waren im Anfangs- und Zwischenstadium des Sinterns nicht
mehr erkennbar.

Die Analyse der Verdichtungskurven zeigte, dass sowohl bei HP als auch bei FAST die
Korngrenzdiffusion der dominierende Verdichtungsmechanismus ist.

Weiterhin zeigte die Analyse des Gefüges, dass es keine Unterschiede zwischen FAST
und HP gibt. Die Poren zeigten keine bevorzugte Orientierung und die Analyse der lokalen
Dichte wies keine Unterschiede in Abhängigkeit von der Position auf der Probe auf. Ebenso
zeigte der Sinterpfad keine Unterschiede zwischen den beiden Sintermethoden.

Eine Erhöhung der Heizrate (bis auf 150 Kmin^{-1}) scheint keine messbaren Einflüsse auf
das hier verwendete Al_2O_3 zu haben, zumindest nicht unter den hier gewählten Parametern.

Das Sintern von nano- und submikrokristallinem 8YSZ mit FAST und HP unter Ver-
wendung der gleichen Parameter (Heizrate, Temperatur, Haltezeit und mechanischem Druck)
zeigte, dass die Verdichtung nicht durch FAST gesteigert wurde. Die Unterschiede, die zwi-
schen FAST und HP auftreten, konnten durch entsprechend modifizierte Sinterexperimente
inhibiert und zumindest teilweise erläutert werden. Durch die Analyse der Verdichtungs-
kurven konnte die Korngrenzdiffusion als der dominierende Sintermechanismus für HP und
FAST identifiziert werden. Eine Erhöhung der Heizrate (bis auf 150 Kmin^{-1}) scheint keinen
messbaren Einfluss auf das hier verwendete 8YSZ zu haben, zumindest nicht unter den hier
gewählten Parametern. Ebenfalls zeigte das Gefüge von FAST und HP keine Unterschiede in
dem hier betrachteten Dichtebereich.

Bei der Analyse der Verfärbung der Proben ergab sich, dass sowohl die Diffusion von
Kohlenstoff als auch die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen der Grund hierfür ist. Jedoch
findet Kohlenstoffdiffusion nur bis in einige μm Tiefe statt, sodass davon ausgegangen werden
kann, dass Perkolation nicht möglich ist.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wies keine signifikanten Unterschiede
in Abhängigkeit von der Sintermethode auf, auch nicht zu konventionell gesintertem 8YSZ.

Das Sintern von nano- und submikrokristallinem ZnO zeigte deutliche Unterschiede im Verdichtungsverhalten. Für HP konnte die Korngrenzdiffusion über den Druck- und Korngrößenexponenten eindeutig bestimmt werden. Bei FAST hingegen war keine eindeutige Identifikation über die Exponenten des dominierenden Sintermechanismus möglich. Ebenfalls konnte die berechnete Aktivierungsenergie nicht direkt (über die Literatur) mit einem Sintermechanismus in Verbindung gebracht werden. Es wird jedoch gefolgert, dass auch bei FAST gesintertem ZnO in dem hier verwendeten Temperaturbereich die Korngrenzdiffusion der bestimmende Sintermechanismus ist.

Die Überhitzung zu Beginn der Sinterexperimente in der FAST hatte im Vergleich zu Al_2O_3 und 8YSZ einen wesentlich größeren Einfluss auf das Sinterverhalten von ZnO, da diese bis in den Startbereich des Zwischenstadiums des Sinterns hineinreicht. Dies führte zu signifikanten Unterschieden zwischen FAST und HP.

Bei der Porenanalyse wurde keine bevorzugte Orientierung bei FAST und HP beobachtet. Ebenso wurden bei der Analyse der lokalen Dichte keine Unterschiede gefunden. Jedoch wies das Kornwachstum unterschiedliches Verhalten auf. So war bei dem NG20 von Beginn an die Korngröße bei den FAST gesinterten Proben im Vergleich zu den HP-Proben größer. Experimente ohne Überhitzung zu Beginn des FAST-Prozesses zeigten, dass die Körner eine ähnliche Größe haben wie die in der HP gesinterten. Ab einer relativen Dichte von etwa 90 % wies auch der Sinterpfad von NA90 eine deutlich größere Korngröße bei gleicher Dichte auf als die HP gesinterten Proben. Der Grund hierfür könnte ein möglicher Einfluss des elektrischen Feldes auf das Gefüge sein. Doch ist diese Aussage noch durch weitere Experimente zu überprüfen.

Die Untersuchungen der elektronischen Bindungszustände und des Valenzbandmaximums zeigten, dass diese unabhängig von den beiden Sintermethoden sind. Die besseren Leitfähigkeiten der FAST-Proben können mit den hier durchgeführten Experimenten lediglich auf einen Unterschied in der Gesamtkontaktfläche zurückgeführt werden. Auch hier hat sich allem Anschein nach die Überhitzung am Anfang des Sinterprozesses entscheidend auf das FAST gesinterte NA90 ausgewirkt. Doch muss diese Aussage durch weitere elektrische Charakterisierungsmethoden (Impedanzspektroskopie, Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -mobilität) geprüft werden.

Der direkte Vergleich zwischen FAST und SPS zeigte im Gegensatz zu 8YSZ deutliche Unterschiede im Verdichtungsverhalten für Al_2O_3 und ZnO. So begannen alle Pulver mehr oder weniger stark ausgeprägt bei niedrigeren Temperaturen zu sintern. Auch war die finale Korngröße bei allen drei Pulvern im Vergleich zu FAST immer höher, was den Schluss zulässt, dass die gemessene und die tatsächliche Temperatur nicht übereinstimmen. Dies führt zu dem

Schluss, dass die erhaltenen Resultate nicht unabhängig von der Sinteranlage sind. Es wurden zahlreiche Artikel veröffentlicht, die besagen, dass beim Sintern mit SPS im Vergleich zu anderen Sintermethoden generell geringere Temperaturen notwendig sind. Doch wie die hier gefundenen Resultate zeigen, ist dem nicht so. Diese zeigen vielmehr, dass ein besonderes Augenmerk auf die Temperaturmessung gerichtet werden muss.

8 Symbolverzeichnis

A_{gb} :	Korngrenzfläche
A_{sv} :	Oberfläche
a :	Hauptachse der Ellipse
b :	Nebenachse der Ellipse
b_p :	Probenbreite
D :	Diffusionskoeffizient
D_0 :	präexponentieller Faktor
D_p ; d_p :	Partikeldurchmesser
D_A :	Agglomeratgröße
E_A :	Aktivierungsenergie
E_D ; E_d :	Elektrische Feldstärke an der Partikeloberfläche
E :	E-Modul
E_i :	Oberflächenenergie
G_{Kristall} :	Kristallitgröße
G :	Korngröße
G_x ; G_z :	Richtungsabhängige Korngröße
G_n :	normierte Korngröße
H :	numerische Konstante
h :	Stunde
h :	aktuelle Probenhöhe
h_0 :	anfängliche Probenhöhe
I_0 :	Stromstärke an der Partikeloberfläche
I_v :	Stromstärke im Partikelvolumen
i :	Druckmodus abhängiger Faktor
I_0 :	elektrische Stromstärke
k :	Boltzmann-Konstante $1,38066 \cdot 10^{23} \text{ JK}^{-1}$
l :	Lücke zwischen zwei Partikeloberflächen
l_p :	Probenlänge
m :	Exponent
n :	Exponent
P_{Zahl} :	normierte Porenanzahl
p_e :	extern aufgebracht Druck

p_i :	interner Druck an Kontaktstellen der Primärpartikel
R :	Gaskonstante $8,314472 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
r :	Kapillarradius
S_g :	Streckungsgrad
s :	Sekunde
t :	Zeit
T :	Temperatur
T_{\max} :	maximale Temperatur
T_s :	Schmelztemperatur
U_{Mess} :	elektrische Spannung
v_t :	Geschwindigkeit der Transversalwelle
v_l :	Geschwindigkeit der Longitudinalwelle
w_p :	Probendicke
γ_{gb} :	spezifische Korngrenzenergie
γ_{sv} :	spezifische Oberflächenenergie
γ_{LV} :	Oberflächenspannung flüssig/gasförmig
ε_v :	Dehnung
$\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$:	Richtungsabhängige Dehnungen (kartesische Koordinaten)
θ_0 :	initiale Porosität
θ :	Porosität
θ_m :	maximale Gleichgewichtsporosität
θ_{Hg} :	Kontaktwinkel Quecksilber/Festkörper
λ :	mittlere freie Weglänge des Gases
ρ :	relative Dichte
ρ :	absolute Dichte
ρ_{rel} :	relative Dichte
ρ_{el} :	spezifischer elektrischer Widerstand
ϕ :	Druckintensivierungsfaktor
ψ :	Dihedralwinkel

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1-1 Darstellung des Gleichgewichtszustandes einer von drei Körnern umgebenen Pore und Darstellung der geometrischen Zusammenhänge der Korngrenzenergie γ_{gb} und der Grenzflächenenergie γ_{sv} sowie des Dihedralwinkels Ψ [1].....	5
Abbildung 2.1-2 Diffusionsmechanismen [1].....	6
Abbildung 2.1-3 Kornwachstum.....	7
Abbildung 2.3-1 Eigendiffusion der Atome a) von den Korngrenzen unter Druckspannung hin zu Korngrenzen unter Zugspannung (Gitterdiffusion), b) Diffusion der Atome entlang den Korngrenzen (Korngrenzdiffusion) [1]	11
Abbildung 2.3-2 Schematische Darstellung der Abflachung der Körner unter uniaxialer Last und des daraus resultierenden Korngrenzgleitens [1]	13
Abbildung 2.3-3 Sinterkarte von Al_2O_3 [1]	15
Abbildung 2.3-4 Schematische Darstellung der regellosen Anordnung von sphärischen Pulverpartikeln in einem Formkörper [16]	16
Abbildung 2.4-1 Pulsform für verschieden an : aus Kombinationen während des Sinterns mittels SPS [24].....	19
Abbildung 2.4-2 Schematische Darstellung der Stromdichte in einer Grafitmatrize eines nicht leitenden Pulvers (a) und eines leitenden Pulvers (b) durch das ein elektrischer Strom fließt [29]	21
Abbildung 2.5-1 Kristallstruktur von α - Al_2O_3 (Korund).....	25
Abbildung 2.5-2 Kristallstruktur von kubischem ZrO_2	26
Abbildung 2.5-3 Kristallstruktur von ZnO	27
Abbildung 3.1-1 In den Abmessungen vergleichbare schematische Darstellung der Presswerkzeuge für (a) FAST und SPS, (b) HP und den Messpositionen des Pyrometers bei FAST (1), SPS (2) und des Thermoelements bei FAST bzw. SPSN und HP (2)	30
Abbildung 3.3-1 Elektrische Isolierung des Pulvers von den Stempeln unter Verwendung von.....	32
Abbildung 3.3-2 Elektrische Isolierung mittels Al_2O_3 -Filz der Stempel und des Pulvers der Matrize	32
Abbildung 4.4-1 Darstellung der Herstellung eines Probenstäbchens zur Korngrößenbestimmung.....	40
Abbildung 4.4-2 Darstellung der untersuchten Bereiche auf der Probe zur Bestimmung der positionsabhängigen und mittleren Korngröße der gesinterten Proben	41
Abbildung 4.4-3 Darstellung der Adaption der Pore durch eine Ellipse [69]	42
Abbildung 4.4-4 Messpositionen der SIMS auf der Probe von FAST und HP gesintertem TO150 und schematische Darstellung der Sputtertiefe (weiße Linie) mit konstantem Kohlenstoffsignal.....	46
Abbildung 4.4-5 Modifikation des FAST-Presswerkzeuges zur In-situ-Messung der Widerstandsänderung während des Sinterns von NA90 in der SPS-Anlage	47
Abbildung 4.4-6 Schematische Darstellung der 4-Punkt-Leitfähigkeits-Messanordnung	48

Abbildung 5.1-1 Darstellung der Temperaturkalibrierung mittels eines $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ -Pulvergemisches (a) Abbildung der Probe nach 60 sec Haltezeit in der Heißpresse, (b) schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes des Aufschmelzverhaltens.....	51
Abbildung 5.2-1 HREM-Aufnahmen des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers TMDAR.....	52
Abbildung 5.2-2 Bestimmung der Agglomeratgröße von TMDAR mittels Lasergranulometrie	52
Abbildung 5.2-3 Verdichtungskurven für FAST und HP von TMDAR als Funktion der Zeit, 10 Kmin^{-1} , $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 50 MPa , 1 h Haltezeit.....	53
Abbildung 5.2-4 Verdichtungskurven für FAST und HP von CT 3000 SG als Funktion der Zeit, 10 Kmin^{-1} , $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 50 MPa , 1 h Haltezeit.....	55
Abbildung 5.2-5 Vergleich verschiedener Heizraten von FAST gesintertem TMDAR, $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 50 MPa , 10 min Haltezeit	56
Abbildung 5.2-6 HREM-Aufnahmen von polierten und thermisch geätzten Proben mittels (a) FAST und (b) HP gesintertem TMDAR ($1200\text{ }^\circ\text{C}$, 10 Kmin^{-1} , 50 MPa , 1 h Haltezeit)	57
Abbildung 5.2-7 Normierte Korngröße für FAST und HP gesinterten TMDAR als Funktion der Messposition auf der Probe	58
Abbildung 5.2-8 Sinterpfad FAST, HP und konventionell gesintertes [83] TMDAR.....	58
Abbildung 5.2-9 Porenorientierung von FAST und HP gesintertem TMDAR	59
Abbildung 5.2-10 Hg-Porosimetrie von FAST und HP gesintertem TMDAR mit relativen Dichten von $55\text{ }%$ und $60\text{ }%$, 50 MPa	60
Abbildung 5.2-11 Laserflashmessung von HP und FAST gesintertem TMDAR in einem Dichtebereich von $55\text{ }%$ bis $65\text{ }%$	61
Abbildung 5.2-12 Auftragung des Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des effektiven Drucks ϕp_e von FAST und HP gesintertem TMDAR.....	62
Abbildung 5.2-13 Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus der normierten Korngröße	63
Abbildung 5.2-14 Arrhenius-Plot von FAST und HP gesintertem TMDAR bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 10 Kmin^{-1} , 50 MPa , 1 h Haltezeit	63
Abbildung 5.2-15 Vergleich der Verdichtungskurven von FAST und SPS gesintertem TMDAR	64
Abbildung 5.3-1 Bestimmung der Agglomeratgröße von TOSOH, NA20 und NA50 mittels Lasergranulometrie.....	66
Abbildung 5.3-2 HREM-Aufnahmen der 8YSZ-Pulver (a) NA20, (b) NA50 und (c) TO150	67
Abbildung 5.3-3 Verdichtungskurven für FAST und HP gesintertes (a) NA20, (b) NA50 und (c) TO150 als Funktion der Zeit (10 Kmin^{-1} , $1300\text{ }^\circ\text{C}$, 35 MPa , 1 h Haltezeit)	68
Abbildung 5.3-4 Vergleich des Verdichtungsverhaltens von FAST gesintertem TO150 mit Heizraten von $10\text{-}150\text{ Kmin}^{-1}$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$, 35 MPa , 10 min Haltezeit).....	69
Abbildung 5.3-5 HREM-Aufnahmen von polierten und thermisch geätzten Proben mittels (a) FAST und (b) HP gesintertem TO150 ($1300\text{ }^\circ\text{C}$, 10 Kmin^{-1} , 35 MPa , 10 min Haltezeit)	71
Abbildung 5.3-6 Korngröße von TO150 als Funktion der Position auf der Probe	71

Abbildung 5.3-7 Sinterpfad von FAST und HP gesintertem TO150,.....	72
Abbildung 5.3-8 Sinterpfad für FAST und HP gesintertes NA20 und NA50,.....	73
Abbildung 5.3-9 Porenorientierung von FAST und HP gesintertem NA20, NA50 und TO150 mit relativen Dichten von 1) 80 %, 2) 79 %, 3) 93 %, 4) 90 %, 5) 85 % und 6) 82 %	74
Abbildung 5.3-10 Auftragung des Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus des effektiven Drucks ϕp_e von FAST und HP gesintertem TO150.....	75
Abbildung 5.3-11 Darstellung des Logarithmus der Verdichtungsrate als Funktion des Logarithmus der normierten Korngröße	75
Abbildung 5.3-12 Arrhenius-Plot von FAST und HP gesintertem TO150 bei 1200 °C, 1250 °C und 1300 °C, 35 MPa, 10 Kmin ⁻¹ , 1 h Haltezeit	76
Abbildung 5.3-13 Vergleich der Verdichtungskurven von FAST und SPS gesintertem TO150.....	77
Abbildung 5.3-14 FAST gesintertes TO150 bei (a) 1200 °C, 30 min Haltezeit und (b) 1300 °C 1 h Haltezeit, 10 Kmin ⁻¹ und 35 MPa.....	78
Abbildung 5.3-15 SIMS von TO150, gesintert in FAST und HP mit 1300 °C, 35 MPa und 1 h Haltezeit, SPS gesintertes TO150 1300 °C, 35 MPa und 30 min Haltezeit.....	79
Abbildung 5.3-16 Positionsabhängige Diffusionstiefe von Kohlenstoff in (a) FAST und (b) HP gesintertem TO150, 1300 °C, 35 MPa, 1 h	80
Abbildung 5.3-17 Spezifische elektrische Leitfähigkeit von FAST, SPS und HP gesintertem TO150	80
Abbildung 5.4-1 Bestimmung der Agglomeratgröße von NG20 und NA90 mithilfe der Lasergranulometrie.....	82
Abbildung 5.4-2 HREM-Aufnahmen der ZnO-Pulver (a) NG20 und (b) NA90	83
Abbildung 5.4-3 Sinterkurven von NG20 (a) Standardmodifikation T _{max} 750 °C, 50 MPa, 10 kmin ⁻¹ , Haltezeit 1 h; (b) Temperaturmessung in FAST mit Pyrometer und Thermoelement und HP, T _{max} 550 °C, 50 MPa, 10 kmin ⁻¹ , Haltezeit 10 min.....	84
Abbildung 5.4-4 Verdichtungskurven von FAST und HP gesintertem NA90.....	85
Abbildung 5.4-5 Verdichtungskurve von FAST gesintertem NA90 1) Standardmodifikation, 2) Pulver elektrisch isoliert mittels Al ₂ O ₃ -Plättchen.....	86
Abbildung 5.4-6 HREM-Aufnahmen des Gefüges von NA90 (a) in der FAST-Anlage (Haltezeit 15 min) und (b) in der HP (Haltezeit 75 min) gesintert bei einer Temperatur von 750 °C unter einem Druck von 50 MPa	87
Abbildung 5.4-7 Sinterpfad von FAST und HP gesintertem NG20A90	87
Abbildung 5.4-8 Sinterpfad von FAST und HP gesintertem NA90.....	88
Abbildung 5.4-9 Porenanalyse von NG20 und NA90 gesintert mittels HP 1) und 3) sowie FAST 2) und 4)	89
Abbildung 5.4-10 Druckexponent von FAST und HP gesintertem NA90	90
Abbildung 5.4-11 Bestimmung des Korngrößenexponenten von FAST und HP gesintertem NA90.....	90
Abbildung 5.4-12 Arrhenius-Plot von FAST und HP gesintertem NA90	91
Abbildung 5.4-13 Bestimmung des E-Moduls von HP, SPS und FAST gesintertem NA90	92

Abbildung 5.4-14 XPS-Spektrum von FAST und HP gesintertem NA90.....	92
Abbildung 5.4-15 In-situ-Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes während des Sinterns mittels SPS	93
Abbildung 5.4-16 Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes von FAST gesintertem NA90 bei verschiedenen relativen Dichten	94
Abbildung 5.4-17 Vergleich des spezifischen elektrischen Widerstandes von (a) FAST gesintertem NG20 und NA90 sowie (b) von FAST und HP gesintertem NA90	95
Abbildung 5.4-18 Vergleich von SPS und FAST gesintertem NA90, 750 °C, 10 Kmin ⁻¹ , 50 MPa	96
Abbildung 6.1-1 Dichtedifferenz aus der relativen Dichte von FAST und HP gesintertem TMDAR und CT 3000 SG	98
Abbildung 6.1-2 Normierte Verdichtungsrate für FAST und HP gesintertes TMDAR	99
Abbildung 6.1-3 Variation der Messstelle der Temperatur bei FAST und der Presswerkzeuggeometrie bei HP	102
Abbildung 6.1-4 Überhitzung bei verschiedenen Heizraten von FAST gesintertem TMDAR.....	106
Abbildung 6.2-1 Differenzielle relative Dichte von FAST und HP gesintertem NA20	113
Abbildung 6.2-2 Differenzielle relative Dichte von FAST und HP gesintertem TO150	114
Abbildung 6.2-3 Normierte Verdichtungsrate von FAST und HP gesintertem TO150, 1300 °C, 30 MPa, Haltezeit 1 h.....	116
Abbildung 6.3-1 Verdichtungsrate von FAST und HP gesintertem NA90	127
Abbildung 6.3-2 Bestimmung des Valenzbandmaximums von FAST und HP gesintertem NA90 mittels XPS	131
Abbildung 6.3-3 Bruchflächen von FAST gesintertem NG20 (a) mit möglichem Stromfluss durch die Probe, (b) mit Al ₂ O ₃ -Plättchen zwischen den Grafitstempeln veränderter Stromfluss durch die Probe (Abbildung 3.3-1)	133
Abbildung 6.3-4 Normierte Verdichtungsrate von FAST und SPS gesintertem NA90.....	137

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.3-1 Diffusionsmechanismen während des Heißpressens und deren zugehörigen Korngrößen- und Druckexponenten [1]	14
Tabelle 3.1-1 Spezifizierung der Temperaturmessgeräte in der FAST-Anlage, SPS-Anlage und Heißpresse, des jeweils verwendeten Messbereichs und der Position der Temperaturmessung (RT = Raumtemperatur)	29
Tabelle 4.4-1 Al ₂ O ₃ -Proben für die Hg-Porosimetrie, die mittels FAST und HP hergestellt wurden	44
Tabelle 4.4-2 Al ₂ O ₃ -Proben für die Laserflashmethode	45
Tabelle 5.2-1 Sinteranlage, Modifikation und relative Enddichte	54
Tabelle 5.2-2 Erforderliche Temperatur, um eine Dichte von 60 % von FAST gesintertem TMDAR zu erreichen, in Abhängigkeit von der Heizrate	56
Tabelle 5.2-3 Berechnete Steigungen der Verdichtungskurven im linearen Bereich,	57
Tabelle 5.2-4 Mittlerer Porendurchmesser für FAST und HP gesintertes TMDAR bei Proben mit Dichten von 55 % und 60 %	60
Tabelle 5.2-5 Sinteranlage und Modifikation	64
Tabelle 5.3-1 Erforderliche Temperatur, um eine Dichte von 60 % von FAST gesintertem TO150 zu erreichen, in Abhängigkeit von der Heizrate	70
Tabelle 5.3-2 Steigungen der Verdichtungskurven von TO150 im linearen Bereich, bestimmt aus Abbildung 5.3-3	70
Tabelle 5.3-3 Normierungskorngröße, maximale Korngröße und maximaler Wachstumsfaktor von NA20, NA50 und TO150, 35 MPa	73
Tabelle 5.3-4 Sinteranlage und Modifikation	77
Tabelle 5.3-5 Berechnete Tiefe der Kohlenstoffdiffusion in FAST, SPS und HP gesintertem TO150	79
Tabelle 11.1-1 Spezifizierung der verwendeten α -Al ₂ O ₃ -Pulver	151
Tabelle 11.1-2 Spezifizierung der verwendeten 8YSZ-Pulver	151
Tabelle 11.1-3 Spezifizierung der verwendeten ZnO-Pulver	152
Tabelle 11.2-1 Spezifizierung des verwendeten Graphits	152

11 Anhang

11.1 Verwendete Oxidkeramikpulver

Die hier verwendeten Pulver wurden kommerziell von den Unternehmen Taimei Chemicals CO. LTD., TOSOH, Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (NanoAmor), Nanogate AG und ALMATIS erworben.

α -Aluminiumoxid

Pulver	TMDAR (Taimei Chemicals, Japan)	CT 3000 SG (ALMATIS)
Kristallstruktur / Modifikation	Rhomboedrisch / Alpha*	Rhomboedrisch / Alpha*
Größe der Primärpartikel [μm]	0,10* / 0,15*	0,30-0,60*
Spezifische Oberfläche [m^2g^{-1}] (BET)	14,5*	7,5*
Theoretische Dichte [gcm^{-3}]	3,968 [34]	
Reinheit [%]	99,99*	99,78

* Angaben des Herstellers; *eigene Messungen

Tabelle 11.1-1 Spezifizierung der verwendeten α - Al_2O_3 -Pulver

8 mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid (8YSZ)

Pulver	NanoAmor (NA20)	NanoAmor (NA50)	TOSOH (TO150)
Kristallstruktur / Modifikation	Kubisch*	Kubisch*	Kubisch*
Größe der Primärpartikel [μm]	0,020-0,030	0,051-0,065*	0,025* 0,020*
Spezifische Oberfläche [m^2g^{-1}] (BET)	30-60*	20-25*	16,3* 13,94*
Theoretische Dichte [gcm^{-3}]	5,98* [47]		
Reinheit [%]	99,9*	99,9*	>99,7*

* Angaben des Herstellers, *eigene Messungen

Tabelle 11.1-2 Spezifizierung der verwendeten 8YSZ-Pulver

Zinkoxid (ZnO)

Pulver	Nanogate AG (NG20)	NanoAmor (NA90)
Kristallstruktur / Modifikation	Hexagonal* (Wurtzitstruktur)	Hexagonal* (Wurtzitstruktur)
Größe der Primärpartikel [μm]	0,020-0,050*	0,090-0,210*
Spezifische Oberfläche [m^2g^{-1}] (BET)	30-40	4,9-6,8*
Theoretische Dichte [gcm^{-3}]	5,606* [123]	
Reinheit [%]	99,99*	99,9*

* Angaben des Herstellers

Tabelle 11.1-3 Spezifizierung der verwendeten ZnO-Pulver

11.2 Verwendeter Grafit für die Presswerkzeuge

	FAST	HP	SPS	Grafitfolie
Grafit	R7710 Fa. SGL Group	R7500 Fa. SGL Group	G540 Fa. TOKAI Carbon	Papyex N998 Fa. Le Carbone- Lorraine,
Dichte [gcm^{-3}]	1,88*	1,78**	1,85*	n.a.
Wärmeleitfähigkeit [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	100*	80*	93*	100-160*
Thermischer Ausdehnungs- koeffizient [$\text{K}^{-1} \cdot 10^{-6}$]	4,7*	3,7*	5,5*	25*
Spezifischer elektrischer Widerstand [$\mu\Omega\text{m}$]	13*	n.a.	15*	10^5 *
Precursor	Feinkorn*	Feinkorn*	Feinkorn*	n.a.

* Angaben des Herstellers, **eigene Messungen

Tabelle 11.2-1 Spezifizierung des verwendeten Grafits

12 Literaturverzeichnis

1. Rahaman N.M.; Ceramic processing and sintering (Second Edition), Marcel Dekker Inc., ISBN: 0-8247-0988-8, 2003
2. Kang S.-J.L.; Sintering: Densification, grain growth & microstructure, Elsevier, ISBN: 07506-63855, 2005
3. Munir Z.A., Schmalzried H.; The effect of external field on mass transport and defect-related phenomena, *J. Mat. Synth. Proces.*, 1(1):3-16, 1993
4. Coble R.L.; Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving force, *J. Appl. Phys.*, 41(12):4978-4807, 1970
5. Lange F.F; Densification of powder compacts: an unfinished story, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28(7):1509-1576, 2008
6. Coble R.L.; Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models, *J. Appl. Phys.*, 32(5):787-792, 1961
7. Herring C.; Effect of change of scale on sintering phenomena, *J. Appl. Phys.*, 21(4):301-303, 1950
8. Hahn, H.; Microstructure and properties of nanostructured oxides, *Nanostructured Materials*, 2(3):251-265, 1993
9. Herring C.; Diffusional viscosity of a polycrystalline solid, *J. Appl. Phys.*, 21(5):437-445, 1950
10. Coble R.L., Ellis J.S.; Hot-pressing alumina—mechanisms of material transport, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46(9):438-441, 1963
11. Vieira J.M., Brook R.J.; Kinetics of hot-pressing: the semilogarithmic law, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(4):245-249, 1984
12. Wang J., Raj R.; Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(8):1959-1964, 1991
13. Hillman S.H., German, R.M.; Constant heating rate analysis of simultaneous sintering mechanisms in alumina, *J. Mat. Sci.*, 27(10):2641-2648, 1992
14. Atkins P.W.; *Physikalische Chemie* (2. Auflage), VCH, ISBN-10: 3527292756, 1996
15. Kanters J., Eisele U., Rödel J.; Effect of initial grain size on sintering trajectories, *Acta Mater.*, 48(6):1239-1246, 2000
16. Montes J.M., Cuevas F.G., Cintas J.; A new expression for the effective pressure on powders under compression, *Mater. Sci.*, 3(3):329-337, 2006
17. McClelland J.D.; A plastic flow model of hot-pressing, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44(10):526, 1961
18. Early J.G., Lenel F.V., Ansell G.S.; The material transport mechanism during sintering of copper-powder compacts at high temperatures, *Trans. Met. Soc.*, 230:1641-1645, 1964
19. Spriggs R.M.; Functional Relation between creep rate and porosity for polycrystalline ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47(1):47-48, 1964
20. Helle A.S., Easterling K.E., Ashby M.F.; Hot-isostatic pressing diagrams: new developments, *Acta Metall.*, 33(12):2163-2174, 1985

-
21. Montes J.M., Cuevas F.G., Cintas J.; Effective area in powder compacts under uniaxial compression, *Mat. Sci. Eng. A*, 395(1-2):208-213, 2005
 22. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M., The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mat. Sci.*, 41(3):763-777, 2006
 23. Olevsky E.A., Froyen L.; Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, *Scr. Mat.*, 55(12):1175-1178
 24. Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A.; Fundamental investigations on the spark plasma sintering / synthesis process I: effect of dc pulsing on reactivity, *Mat. Res. Eng: A*, A394(1-2):132-139, 2005
 25. Xie G., Ohashi O., Chiba K., Yamaguchi N., Song M., Furuya K., Noda T.; Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder, *Mat. Sci. Eng.: A* A384(1-2):384-390, 2003
 26. Groza J.R., Garcia M., Schneider J.A.; Surface effects in field-assisted sintering, *J. Mat. Res.*, 16(1):286-292, 2000
 27. Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir, Z.A.; Fundamental investigation on the spark plasma sintering / synthesis process III: current effect on reactivity, *Mat. Sci. Eng. A*, A407(1-2), 24-30, 2005
 28. Zavaliangos A., Zhang, J., Krammer, M., Groza, J.R.; Temperature evolution during field activated sintering, *Mat. Sci. Eng. A*, A379(1-2):218-228, 2004
 29. Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E., Munir, Z.A.; Fundamental investigations on the spark plasma sintering / synthesis process II: Modeling of current and temperature distribution, *Mat. Sci. Eng. A*, A394(1-2):139-148, 2005
 30. Carney C.M., T-I M.; Current isolation in spark plasma sintering of conductive and nonconductive ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 31(10):3448-3450, 2008
 31. Groza J.R., Zavaliangos, A.; Sintering activation by external electrical Field, *Mat. Sci. Eng. A*, A287(1-2):171-177, 2000
 32. Song X., Liu X., Zhang J.; Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(2):494-500, 2006
 33. Nygren M., Shen Z.; Spark plasma sintering: possibilities and limitations, *Key Eng. Mat.*, 264-268:719-724, 2004
 34. Gitzen W.H.; Alumina as a ceramic material, *J. Am. Ceram. Soc.*, Special Publication No. 4, 1970
 35. Yoshimura M., Bowen H.K.; Electrical breakdown strength of alumina at high temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(7):404-410, 1981
 36. Moulson A.J., Herbert J.M.; *Electroceramics (Second Edition)*, John Wiley & Sons, ISBN: 9780471497479, 2003
 37. Chaim R.; Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, *Mat. Sci. Eng. A*, A443(1-2):25-32, 2007
 38. Hulbert D. Anders A., Dudina D.V. Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E.J., Mukherjee A.K.; The absence of plasma in spark plasma sintering, *J. Appl. Phys.* 104:033305-1-7, 2008

-
39. Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J., Mukherjee A.K.; A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, *Acta Mater.*, 60(10):835-838, 2009
 40. Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J., Van der Biest O.; Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Act. Mat.*, 53(16):4379-4388
 41. Wang X., S.R. Casolco, G. Xu and J.E. Garay; Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress, *Scripta Mat.*, 55(10):3611-3622, 2007
 42. Räthel J., Herrmann M., Beckert W.; Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST), *J. Eur. Ceram. Soc.*
 43. Stanciu L.A., Kodashund V.Y., Groza J.R.; Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ powders, *Met. Mat. Trans. A*, A32(10):2633-2638, 2001
 44. Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.; Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina, *Scripta Mater.*, 48(12):1631-1636, 2003
 45. Olevsk E.A., Kandukuri S., Froyen L.; Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates, *J. App. Phys.*, 102(11):114913-114925, 2007
 46. Dörre E., Hübner H.; *Alumina*, Springer Verlag, ISBN: 3540135766, 1984
 47. Takeuchi T., Kondoh I., Tamari N., Balakrishnan N., Nomura K., Kageyama H., Take-dab Y.; Improvement of Mechanical Strength of 8 mol % Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics by Spark-Plasma Sintering, *J. Elec. Soc.*, 149(4):A455-A461, 2002
 48. Yoshimura M.; Phase-Stability of Zirconia, *Ceram. Bull.*, 67(12):1950-1955, 1988
 49. Subbarao E.C.; Science and Technology of Zirconia I, *Am. Ceram. Soc. Columbus Ohio, Advances in Ceramics 3*, 1981
 50. Casselton R.E.W.; Low field DC conduction in yttria-stabilized zirconia, *Phys. Stat. Sol.*, A2(3):571-585, 1970
 51. Takahashi T.; Physics of electrolytes, Academic Press London, Vol. 2:980, 1972
 52. Choundhary C.B., Maiti H.S., Subbarao E.C.; Solid electrolytes and their applications / defect structures and transport properties, Plenum Press New York, 1-80, 1980
 53. Gupta T.K.; Application of zinc oxide varistors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(7):1817-1840, 1990
 54. Look D.C.; Recent advances in ZnO materials and devices, *Mat. Sci. Eng. B*, 80(1-3):383-387
 55. Zhou Z., Kato K., Komaki T., Yoshimo H., Morinaga, M., Morita K.; Effects of dopants and hydrogen on electrical conductivity of ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24(4):139-146, 2004
 56. Miller P.H.Jr.; The electrical conductivity of zinc oxide, *Phys. Rev.*, 60:890-895, 1941
 57. Look D.C.; Electrical and optical properties of p-type ZnO, *Semicond. Sci. Technol.*, 20:S55-S61, 2005
 58. Zhang D., Zhang. L., Guo J., Tuan W.H.; Direct evidence of temperature variation within ceramic powder compact during pulse electric current sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(2):680-683, 2006

-
59. Lince, Version 2.31
[http://www1.Tu-Darmstadt.de/fb/ms/fg/naw/soft/f_soft.html]
 60. Mendelson M.I.; Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52(8):443-446, 1968
 61. ASTM E 112-95 Standard test method for determining average grain size, 1995
 62. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.; Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2):309-319, 1938
 63. DIN 66 131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), 1993
 64. Landolt-Börnstein; Group IV Physical Chemistry, Pure Substances. Part 1: Elements and Compounds from AgBr to Ba₃N₂, Springer-Verlag, 19A1:3-4, 1999
 65. Landolt-Börnstein; Group IV Physical Chemistry, Pure Substances Part 1: Elements and Compounds from AgBr to Ba₃N₂, Springer-Verlag, 19A1:35-36, 1999
 66. Chinn R.E.; Chermography, Preparation and analysis of ceramic microstructures, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002
 67. ASTM C 20-92, Standard test method for apparent porosity, water adsorption, apparent specific gravity and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water, 1992
 68. Image J, National Institute of Health, Bethesda, Maryland USA,
[<http://rsbweb.nih.gov/ij/>]
 69. Ollagnier J.B.; Constraint and anisotropy during sintering of a LTCC material, TU-Darmstadt, 2008
 70. ASTM D 4284 Pore volume distribution of catalyst by mercury intrusion porosimetry, 1992
 71. Drake L.C., Ritter H.L.; Macropore-size distribution in some typical porous substances, *Ind. Eng. Chem.*, 17(12):787-791, 1945
 72. Ritter H.L., Drake L.C.; Pore-size distribution in porous materials pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution, *Ind. Eng. Chem.*, 17(12):782-786, 1945
 73. IUPAC, Sing K.S., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemienwska T.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem*, 57(4):603-619, 1985
 74. ASTM E1461 - 07 Standard test method for thermal diffusivity by the flash method, 2007
 75. Hoffman R, Hahn O, Raether F, Mehling H, Fricke J; Determination of thermal diffusivity in diathermic materials by the laser-flash technique, *J. High Temp. High Press.*, 29(6):703-710, 1997
 76. Stanciu L.A., Quach D., Faconti C., Groza J.R.; Initial stages of sintering of alumina by thermo-optical measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(9):2716-2722, 2007
 77. DIN-EN-843-2, Hochleistungskeramik, monolithische Keramik , mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur – Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl; Deutsche Fassung prEN 843-2, 2004

-
78. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.; Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Inc., ISBN: 0-9648124-1-X, 1995
 79. Schroder D.K.; Semiconductor material and device characterization (2nd Edition), John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-24139-3, 1998
 80. An K., Ravichandran K.S., Dutton B.R.E., Semiatin S.L.; Microstructure, texture and thermal conductivity of single-layer and multilayer thermal barrier coatings of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 and Al_2O_3 made by physical vapor deposition, J. Am. Ceram. Soc., 82(2), 1999
 81. Morkoc H., Özgür Ü.; Zinc oxide, fundamentals, materials and device technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 978-3-527-40813-9, 2009
 82. Guillon O., Weiler L., Roedel J.; Anisotropic microstructural development during the constrained sintering of dip-coated alumina thin films, J. Am. Ceram. Soc., 90(5):1394-1400, 2007
 83. Zuo R., Aulbach E., Jürgen R.; Experimental determination of sintering stresses and sintering viscosities, Acta Mat., 51(15):4563-5474, 2003
 84. Langer J., Weiler L., Rödel J.; Elektrostatische Dispergierung von Zinkoxid-Pulvern und Herstellung von Schichten, TU-Darmstadt, 2006
 85. Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nyrgen M.; Spark plasma sintering of alumina, J. Am. Ceram. Soc., 85(8):1921-1927, 2002
 86. Oh S.T., Tajima K.I., Ando M., Ohji T.; Strengthening of porous alumina by pulse electric current sintering and nanocomposite processing, J. Am. Ceram. Soc., 83(5):1314-1316, 2000
 87. Jayaseelan D.D., Kondo N., Brito, M.E., Ohji, T.; High-strength porous alumina ceramics by the pulse electric current sintering technique, J. Am. Ceram. Soc., 85(1):267-269, 2002
 88. Zhou Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.; Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina, J. Eur. Ceram. Soc., 24(12):3465-3470, 2004
 89. Salamon D., Shen Z., Sajgalik P.; Rapid formation of α -sialon during spark plasma sintering its origin and implications, J. Eur. Ceram. Soc., 27(6), 2007
 90. Wang J., Raj R.; Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania, J. Am. Ceram. Soc., 73(5):1172-1175, 1990
 91. Raether F., Schulze Horn P.; Investigation of sintering mechanisms of alumina using kinetic field and master sintering diagrams, J. Eur. Ceram. Soc., 29(11):2225-2234, 2009
 92. Hammer M.P., Brook R.J.; The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al_2O_3 , J. Mat. Sci., 15(12):3017-3024, 1980
 93. Chaim R., Marder-Jaeckel R., Shen J.Z.; Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering, Mat. Sci. Eng. A, A429(1-2):74-78, 2006
 94. Bernard-Granger G., Guizard C.; Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification, Acta Mater., 55(10):349-3504, 2007

95. Mishra R.S., Risbud S.H., Mukherjee A.K.; Influence of initial crystal structure and electrical pulsing on densification of nanocrystalline alumina powder, *J. Mat. Res.*, 13(1):86-89, 1998
96. Wang S.W., Chen L.D.; Densification of Al_2O_3 powder using spark plasma sintering, *J. Mater. Res.*, 15(4):982-987, 2000
97. Braginsky L., Shklover V., Witz G., Bossmann H.-P.; Thermal conductivity of porous structures, *Phys. Rev. B*, 75(9): 094301-1-10, 2007
98. Wang S.W., Chen L.D., Hirai T., Guo, J.; Formation of Al_2O_3 grains with different sizes and morphologies during the pulse electric current sintering process, *J. Mat. Res.*, 16(12):3514-3517, 2001
99. Roy J.F., Descemond M., Brodhag C., Thevenot F.; Alumina microstructural behaviour under pressureless sintering and hot-pressing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11(4):352-333, 1993
100. Song H., Coble R.L.; Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(7):2077-2085, 1993
101. Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H.; Spark plasma sintering of transparent alumina, *Scripta Mat.*, 57(7):607-610, 2007
102. Angerer P., Yu L.G., Khor K.A., Krumpel G.; Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powders, *Mat. Sci. Eng. A*, A381(1-2):16-19, 2004
103. Kan Y., Wang P., Xu T., Zhang G., Yan D., Shen Z., Cheng Y.B.; spark plasma sintering of bismuth titanate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(6):1631-1634, 2005
104. Dahl P., Kaus I., Zhao Z., Johnsson M., Nygren M., Wiik K., Grande T., Einarsrud M.A.; Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques, *Ceram. Inter.*, 33(8):1603-1610, 2007
105. Jeong J.W., Han J.H.; Effect of electric field on the migration of grain boundaries in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4):915-918, 2000
106. Choi J.I., Han J.H.; Effect of titania and lithia doping on the boundary migration of alumina under electric field, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(2):347-350, 2003
107. Raghavan S., Wang H., Porter W.D., Dinwiddie R.B., Mayo M.J.; Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides, *Acta Mater.*, 49(1):169-179, 2001
108. Vanmeensel K., Laptev A., Van der Biest O., Vleugels J.; The influence of percolation during pulsed electric current sintering of ZrO_2 -TiN powder compacts with varying TiN content, *Acta Mater.* 55(5):1801-1811, 2007
109. Vanmeensel K., Huang S.G., Laptev A., Salehi S.A., Swarnakar A.K., Van der Biest O., Vleugels J.; Pulsed electric current sintering of electrically conductive ceramics, *J. Mat. Sci.*, 43(19):6435-6440, 2008
110. Ashby M.F.; A first report on deformation-mechanism maps, *Acta Metall.*, 20(7):887-897, 1972
111. Frost H.J., Ashby M.F.; Deformation mechanism maps, [<http://home.klebos.net/philip.sargent/deformationmaps/>, 1981]
112. Chokshi A.H.; Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia, *Scripta Mater.*, 48(6):791-796, 2003

113. Matsui K., Ohmichi N., Ohgai M., Sintering kinetics at constant rates of heating: effect of Al_2O_3 on the initial sintering stage of fine zirconia powder, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 88(12):3346-3352, 2005
114. Matsui K., Tanaka K., Yamakawa T., Uehara M., Enomoto N., Hojo J.; Sintering kinetics at isothermal shrinkage: II, effect of Y_2O_3 concentration on the initial sintering stage of fine zirconia powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(2):443-447, 2007
115. Zhang T.S., Chan S.H., Wanga W., Hbaieb K., Kong L.B., Ma J.; Effect of Mn addition on the densification, grain growth and ionic conductivity of pure and SiO_2 -containing 8YSZ electrolytes, *Solid State Ionics*, 180(1):82-89, 2009
116. Xu J., Casolco S.R., Garay J.E.; Effect of varying displacement rates on the densification of nanostructured zirconia by current activation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(7):1506-1513, 2009
117. Bernard-Granger G., Monchalain N., Guizard C.; Comparisons of grain size-density trajectory during spark plasma sintering and hot-pressing of zirconia, *Mat. Letters*, 62(30):4555-4558, 2008
118. Ghosh S., Chokshi A.H., Lee P., Rajw R.; A Huge Effect of weak DC electrical fields on grain growth in zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(8):1856-1859, 2009
119. Ingo G.M.; Origin of Darkening in 8 wt% Ytria-Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(2):381-386
120. Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A.; Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part II. characterization studies, *J. Mater. Res*, 19(11):3263-3269, 2004
121. Chen X.J., Khor K.A., Chan S.H., Yu L.G.; Preparation yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering, *Mat. Sci. Eng. A*, 341A(1-2):43-48, 2003
122. Jaiwen J., Aimin C., Bangchao Y., Yikang Z.; Electrical property of 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering, *Sci. Chi. Ser. E Eng. & Mat. Sci.*, 47(5):569-576, 2004
123. Li Q., Zhang Y.F., Ma X.F., Meng J., Cao X.Q.; High-pressure sintered yttria stabilized zirconia ceramics, *Ceram. Inter.*, 35(1):453-456, 2009
124. Gadzhiev G.G.; The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures, *High. Temp.*, 41(6):778-782, 2003
125. Misawa T., Shikatani N., Kawakami Y., Enjoji T., Ohtsu Y., Fujita H.; Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method, *J. Mat. Sci.*, 44:1641-1651, 2009
126. Ellmer K., Klein A., Rech B.; Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells, *Springer Series in Materials Science*, ISBN: 978-3-540-73611-0, 2008
127. Jose J., Khadar M.A., Role of grain boundaries on the electrical conductivity of nanophase zinc oxide, *Mat. Sci. Eng. A*, A304-306:810-813, 2001
128. Chen T., Nettleship I., McAfee R.J., Hinklin T.R., Ewsuk G.; An experimental measurement of effective diffusion distance for the sintering of ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(7):1481-1486, 2009
129. Gupta T.K., Coble R.L.; Sintering of ZnO: I densification and grain growth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(9):521-525, 1968

-
130. Ewsuk K.G., Ellerbyz D.T.; Analysis of nanocrystalline and microcrystalline ZnO sintering using master sintering curves, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(6):2003-2009, 2006
 131. Hynes A.P., Doremus R.H., Siegel R.W.; Sintering and characterization of nanophase zinc oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(8):1979-1987, 2002
 132. Tomlins G.W., Routbort J.L.; Oxygen Diffusion in Single-Crystal Zinc Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(4):869-876, 1998
 133. Tomlins G.W., Routbort J.L., Mason T.O.; Zinc self-diffusion, electrical properties and defect structure of undoped single crystal zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, 87(1):117-123, 2000
 134. Jin H.R., Yoon S.H., Lee J.H., Lee J.H., Hwang N.M., Kim D.Y., Han J.H.; Effect of external electric field on the grain-growth behavior of barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87(9):1747-1752, 2004
 135. Jin H.R., Yoon S.H., Lee J.H., Hwang N.M., Kim D.Y., Han J.H.; Effect of external electric field on the grain growth of barium titanate in N₂ atmosphere, *J. Mater. Sci.*, 16(11-12):749-752, 2005
 136. Lee J., Hwang J.-H., Mashek J.J., Mason T.O., Miller A.E., Siegel R.W.; Impedance spectroscopy of grain boundaries in nanophase ZnO, *J. Mat. Res.*, 10(9):2295-2300, 1995

Lebenslauf

Jochen Langer

geboren am 12. August 1975 in Mannheim

Im Klingnacker 26

69509 Weiher

jlang75@googlemail.com

Ausbildung

- | | |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Okt. 2000 - Okt. 2006: | Studium an der Technischen Universität Darmstadt, Fachrichtung: Materialwissenschaften mit Abschluss Dipl.-Ing.; Vertiefung: Keramiken, Metalle und Polymere |
| Aug. 1996 – Aug. 1999 | Ausbildung zum Schreiner, Kreis Bergstraße, mit Abschluss Geselle |
| Sept. 1992 - Jun. 1995: | Überwald Gymnasium, Wald-Michelbach, mit Abschluss Abitur |

Berufliche Tätigkeiten und Praktika

- | | |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Seit Januar 2007: | Promotion an der Technischen Universität Darmstadt (TUD), Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe zum Thema „Direkter Vergleich der Synthese mittels FAST, SPS und HP hergestellter Oxidkeramiken“ Deutsche Forschungsgesellschaft (Emmy Noether Program GU993-1/1)

Zusätzlich: Betreuung von Studenten im Praktikum zum Thema Bruchzähigkeit und Bruchfestigkeit von Glas und Keramik |
| März 2009 - Mai 2009: | Forschungsaufenthalt an der University California Davis, CA, USA; Thema: Synthese von Oxidkeramiken mittels SPS |
| Nov. 2000 - Okt. 2006: | Studentische Hilfskraft und wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TUD, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe.
Tätigkeiten: Herstellung und Charakterisierung von keramischen Suspensionen, mechanische Charakterisierung von Keramiken und Gläsern, Literaturrecherche, Mithilfe in der Lehre |
-

Dipl.-Ing. Jochen Langer
Im Klingenacker 26
69509 Weiher

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Von mir wurde weder an der Technischen Universität Darmstadt noch an einer anderen Hochschule ein Promotionsversuch unternommen.

Weiher den 28.01.2010

Jochen Langer
